# ANNALEN
DER
# PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 55.

DER GANZEN REIHE 360. BAND.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

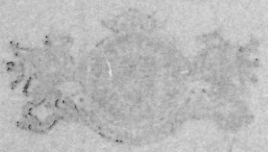
W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1918.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

B.S.
BERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Anon Fd.
Nijhoff.
3.60+1.25



WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY
221924

# Inhalt.

## Vierte Folge. Band 55.

### Erstes Heft.


Seite

1. Carl Benedicks. Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt . . . . . 1


*Ausgegeben am 3. Mai 1918.*

### Zweites Heft.


1. O. Lehmann. Die flüssigen Kristalle der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäurehydrate . . . . . 81
2. Carl Benedicks. Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt. (Fortsetzung.) . . . . 108
3. E. Rückert. Brechung und Absorption des Wassers für meterlange elektrische Wellen . . . . . 151


*Ausgegeben am 10. Mai 1918.*

### Drittes Heft.


1. M. Born. Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten . 177


*Ausgegeben am 17. Mai 1918.*

### Viertes Heft.


1. A. Einstein. Prinzipielles zur allgemeinen Relativitätstheorie 241
2. J. Holtsmark. Über den Intensitätsverlauf in Serienspektren bei der Erregung mit Kathodenstrahlen . . . . . 245
3. Wilhelm John. Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft . . . . . 299


*Ausgegeben am 24. Mai 1918.*

**Fünftes Heft.**

Seite

1. Max. Toepler. Zerreißen von Flüssigkeiten zwischen rollender Kugel und ebener Platte . . . . . 337
2. E. Grüneisen. Die thermische Ausdehnung regulär kristallisierender fester Körper . . . . . 371
3. H. Dember und M. Uibe. Über die scheinbare Gestalt des Himmelsgewölbes . . . . . 387
4. Clemens Schaefer und Martha Schubert. Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit der Herren Vegard und Schjelderup.) . . . . . 397

*Ausgegeben am 4. Juni 1918.*

**Sechstes Heft.**

1. Hermann Wiesinger. Über Erregung elektromagnetischer Schwingungskreise durch Beladen mit magnetischer Energie . 401
2. Gerhard Hettner. Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. (Hierzu Tafel I) . . . . . 476

*Ausgegeben am 14. Juni 1918.*

**Siebentes Heft.**

1. Max B. Weinstein. Zur Prüfung der Annahmen über die thermodynamischen Potentiale . . . . . 497
2. Max Jakob. Über den Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgleichung von Gasen bei kleinen Drucken . . . . . 527
3. Gerhard Hettner. Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes . . . . . 545

*Ausgegeben am 21. Juni 1918.*

**Achtes Heft.**

1. P. Martin. Der magnetooptische Kerreffekt bei ferromagnetischen Verbindungen . . . . . 561
2. Clemens Schaefer und Martha Schubert. Ultrarote Eigenfrequenzen der Nitrate . . . . . 577
3. Th. Wereide. Die Elektronentheorie der Metalle . . . . 589
4. Curt Samson. Über ein Braunsches Rohr mit Glühkathode und einige Anwendungen desselben . . . . . 608

*Ausgegeben am 28. Juni 1918.*

## Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. G. Hettner.

1918. № 1.

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 55. 7

## 1. *Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt;* von *Carl Benedicks.*

Inhalt.

Seite

A. Einleitendes . . . . . 3
*I. Eine Schlußfolgerung aus der phoretischen Elektronentheorie* . 3
*II. Übersicht der thermoelektrischen Effekte. — Problemstellung* . 5
B. Experimentelle Untersuchungen . . . . . 7
*I. Versuche über die Beziehungen zwischen den Heterogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit* . . . . . 7
Versuch 1. Wärmetransport des Stromes eines gewöhnlichen Thermoelements . . . . . 7
Versuch 2. Vergrößerung der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit einer zusammengesetzten Platte durch Seebeck-Peltier-Effekt 9
Versuch 3. Thermoelektrisch vergrößerte Wärmeleitfähigkeit eines zusammengesetzten Stabes . . . . . 10
*II. Versuche über die Beziehungen zwischen den Homogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit* . . . . . 12
Versuch 4. Technisches bezüglich der Verwendung eines fein unterteilten Kabels; erster Versuch über den neuen Effekt 12
A. Technisches bezüglich der Verwendung des feinen Kabels: 1. Sicheres Verlöten; 2. Wirkliche Drahtlänge; 3. Gewicht der Isolation. — B. Erster Versuch über den neuen Effekt.
Versuch 5. Erstes positives Resultat . . . . . 15
Versuch 6. Präzisionsausführung . . . . . 16
A. Aufgabe und Anordnung. 1. Aufgabe; 2. Anordnung. — B. Eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung: 1. Drahtbündel; 2. Hohlzylinder; 3. Kalorimeter; 4. Befestigung; 5. Elektrische Leitfähigkeit; 6. Thermische Einzelheiten. — C. Ausgeführte Beobachtungsreihen: 1. Einfluß einer Verschiebung der Mikroflamme; 2. Identität der Lötstellen; 3. Ausgleich der Oberflächenbeschaffenheit; 4. Wärmekapazität der Isolation; 5. Weiteres betreffend der Beobachtungsweise; 6. Allgemeiner Erhitzungsvorgang des Apparates. — D. Übersicht der Fehlerquellen: I. Material und Form der Leiter; II. Isolation; III. Erhitzung; IV. Temperaturmessungen. — E. Schlußergebnis von Versuch 6.

Seite

Versuch 7. Demonstrationsversuch . . . . . 28
Versuch 8. Dünnste Pt-Folie . . . . . 29
*III. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effekts direkt beweisen. 1. Feste Metalle und Legierungen.* 34
Versuch 9. Stromdurchflossene Leiter drehbar im festen Magnetfelde . . . . . 34
Versuch 10. Hauptbestimmungen im Felde eines Elektromagneten 36
Ausgeführte Beobachtungsreihen: a) Studium insbesondere der Schraubenwirkung; b) Beobachtungen an Kupfer; c) Beziehung zu den Thomsonkoeffizienten.
Versuch 11. Thermoelektrischer Motor . . . . . 47
Versuch 12. Das Analogon des Seebeckapparates . . . . . 51
Versuch 13. Thermoströme in einem Kreise aus zusammengelötetem identischen Material . . . . . 53
Versuch 14. a) Thermoströme in einem durchaus homogenen Kreise 55
b) Verbesserte Ausführung: nichtleitende thermische Verdickung eines einzigen Drahtes . . . . . 57
Versuch 15. Wie sind stärkere Thermospannungen in einem homogenen Kreise rationell zu erzielen? . . . . . 58
1. Einführung des Drosselprinzipes. — 2. Vorläufiger Demonstrationsversuch (Versuch 15a). — 3. Historische Bemerkungen. — 4. Konstante Hitzbedingungen (Versuch 15b). — 5. Verschweißtes Drosselkreuz aus 0,25 mm Platindraht (Versuch 15c). — 6. Verschweißtes Drosselkreuz aus 0,05 mm Platindraht (Versuch 15d). — 7. Einfluß der Größe der Berührungsfläche eines Drosselkreuzes (Versuch 15e). — 8. Drosselkreuz aus Silizium-Eisen (Versuch 15f). — 9. „Thermoelement 1. Art" aus Graphit (Versuch 15g). — 10. „Thermoelement 1. Art" aus Wolfram (Versuch 15h). — 11. Einfluß einer Oxydschicht. — 12. Analogon des Seebeckapparates, durch Drosselkreuz erhalten (Versuch 15i). — 13. Zeichenbestimmungen des Effektes in den wichtigsten Metallen und in einigen Legierungen. — 14. Zwei direkte Anwendungen.
*IV. Versuche, welche die Existenz des Effektes direkt beweisen. 2. Flüssiges Quecksilber* . . . . . 103
Versuch 16. Methode des Versuches 9 . . . . . 104
Versuch 17. Methode des Versuches 10 . . . . . 105
Versuch 18. Methode des Versuches 11 . . . . . 109
Versuch 19. Bestimmung des Thomsonkoeffizienten des benutzten Quecksilbers . . . . . 111
Versuch 20. Versuch, das Drosselprinzip für Hg zu benutzen . . 113
Versuch 21. Einfluß der Wärmeleitung eines den Drosselpunkt umgebenden Mediums . . . . . 116

Seite
C. Übersicht der experimentellen Errungenschaften . . . . . 119
*I. Versuche über die Beziehungen zwischen den Heterogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit* . . . . . 120
*II. Versuche über die Beziehungen zwischen den Homogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit* . . . . . 121
*III. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effektes direkt beweisen.* 1. *Feste Metalle und Legierungen* . 122
*IV. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effektes direkt beweisen.* 2. *Flüssiges Quecksilber* . . . . . 126
D. Allgemeine Diskussion . . . . . 127
1. Ersatz für den „Magnussatz" . . . . . 127
2. Betreffend die Theorie der Thermoelektrizität . . . . . 129
3. Frühere Beobachtungen: Auseinandersetzung des Begriffes „Inhomogenität" . . . . . 130
4. Beziehungen zu den übrigen drei thermoelektrischen Effekten 137
5. Beziehungen zur metallischen Wärmeleitung . . . . . 139
6. Gesetz von Wiedemann-Franz . . . . . 143
7. Aerodynamische Analogie . . . . . 144
8. Weitere theoretische Anwendungen . . . . . 146
9. Mögliche praktische Anwendungen . . . . . 147
Zusammenfassung . . . . . 148

## A. Einleitendes.

### I. Eine Schlußfolgerung aus der phoretischen Elektronentheorie.

Eine eingehende Behandlung des gesamten vorliegenden Beobachtungsmaterials bezüglich der Elektrizitätsleitung der Metalle und Legierungen hat Verf. zu einer mit der Agglomerationshypothese[1]) in nächstem Zusammenhang stehenden, neuen Grundauffassung der metallischen Leitung[2]) geführt. Diese Auffassung — die die Leitung durch die m. E. aus anderen Gründen als notwendig anzunehmenden Kontakte der Metallatome erklärt — ergibt, wie ich zeigen konnte, bedeutende Vorteile über die gaskinetische Elektronentheorie (Riecke, Drude u. a.), deren Grundauffassung ja übrigens nunmehr recht allgemein stark angezweifelt wird.

Eine gewisse Schwierigkeit bei dieser *phoretischen Elektronentheorie* (Kontakttheorie) bestand jedoch in folgendem Umstand.

Die gaskinetische Theorie konnte als ihren wohl am meisten auffälligen — obgleich nunmehr verschiedentlich be-

1) C. Benedicks, Ann. d. Phys. **42**. p. 133. 1913; Compt. rend. **156**. p. 1526. 1913.

2) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **13**. p. 351. 1916.

strittenen — Erfolg die Herleitung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes anführen (Drude), d. h. die annähernde Proportionalität zwischen Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle. Zu diesem Zwecke genügte nun die erwähnte modifizierte Auffassung nicht. Es war nötig, um die fragliche Proportionalität erklären zu können, folgende besondere Annahme zu machen. Es „wäre m. E. die hohe Wärmeleitfähigkeit der guten Elektrizitätsleiter etwa durch *innere Thomsonwärme* zu erklären; ähnlich wie in einem heterogenen, ungleich temperierten Leiter durch Peltiereffekt ein gesteigerter Temperaturausgleich zustande kommt, würde wohl auch in einem homogenen, ungleich temperierten Leiter durch Thomsoneffekt ein erhöhter Temperaturausgleich zustande kommen können. Die betreffenden elektrischen Ströme würden dabei zwar sehr stark, aber wohl etwa als *Mikrowirbelströme* auftreten, so daß man ihre Existenz bis jetzt noch nicht hat feststellen können".[1])

Also: um eine Erklärung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes geben zu können — was von jeder Theorie der metallischen Leitung gefordert werden muß — *war es nötig, die Existenz eines bisher unbekannten Effektes anzunehmen*, der sogar mit dem sogenannten Magnusschen Gesetze in auffälligem Widerspruch stehen würde (vgl. p. 6).

Diese Schwierigkeit der Theorie gab zu einer Reihe Experimentaluntersuchungen Veranlassung, von welchen im folgenden berichtet werden soll.

Die Hauptsache ist dabei, daß *es gelungen ist, die Existenz des theoretisch erwarteten Effektes in sicherer Weise experimentell darzulegen.*

Es hat sich ergeben, daß der Effekt *zu sehr kräftigen Wirkungen Veranlassung gibt, und daß er für die Thermoelektrizität und für die metallische Wärmeleitung von fundamentaler Bedeutung ist.*

Eine vorläufige Mitteilung der wichtigsten Resultate ist schon im vorigen Jahre erschienen.[2])

---

1) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **13**. p. 367. 1916.

2) C. Benedicks, Un effet nouveau, relatif à la thermo-électricité et à la conductibilité thermique des métaux. Compt. rend. **163**. p. 751. 1916. — Bemerkung während der Korrektur: später erschienen 2 weitere Notizen: Compt. rend. **165**. pp. 391, 426. 1917.

Es wird in vorliegender Arbeit das Hauptgewicht auf ein eingehendes, sicheres Nachweisen des neuen Effektes gelegt. Eigentlich quantitative Messungen, die ja kompliziertere Anordnungen verlangen und deshalb für den Existenzbeweis des Effektes weniger geeignet sind, werden späteren Arbeiten vorbehalten.

## II. Übersicht der thermoelektrischen Effekte. — Problemstellung.

Nach dem, was oben angeführt wurde, reduziert sich das vorliegende Problem kurz auf die Frage, *ob von dem Thomsoneffekt eine Umkehrung nicht zu beobachten ist.* Diese Fragestellung gibt dazu Veranlassung, zunächst die Beziehungen der bisher bekannten thermoelektrischen Effekte einer Diskussion zu unterwerfen. Dieselbe wird für die nachfolgende experimentelle Arbeit die nötigen Gesichtspunkte liefern.

Um die Übersicht zu erleichtern, sei folgende schematische Zusammenstellung gegeben.

| | Der Leiterkreis besteht aus | |
|---|---|---|
| | zwei Metallen (heterogen) | einem Metall (homogen) |
| Temperaturdifferenz ergibt elektrischen Strom | Seebeck (1821) | (Bis 1916 nicht festgestellter Effekt) |
| Elektrischer Strom ergibt Temperaturdifferenz | Peltier (1834) | Thomson (1856) |

Es hatte ja Thomas Johann Seebeck vor nahezu hundert Jahren die wichtige Entdeckung gemacht, daß in einem heterogenen, d. h. aus zwei verschiedenen Metallen, Legierungen usw. bestehenden Leiterkreis ein elektrischer Strom zustande kommt, wenn eine Temperaturdifferenz der Berührungsstelle vorhanden ist.

Von Jean Charles Athanase Peltier wurde dann entdeckt (1834), daß umgekehrt ein durch den Leiterkreis gesandter elektrischer Strom zu einer Temperaturdifferenz der Berührungsstellen Veranlassung gibt.

Die Entdeckung des Peltiereffekts ermöglichte, etwa eine thermodynamische Wirkungsweise dem Seebeckeffekte beizulegen; hervorgehoben wurde dies wesentlich schon von J. C. Poggendorff (1838).[1]) Wir können die thermodynamische Wirkungsweise der beiden Effekte etwa folgendermaßen ausdrücken. Die eine Berührungsstelle sei von einer Wärmequelle umgeben; dann erfolgt eine Wärmeüberführung zur kälteren Berührungsstelle auf zweierlei Weise: 1. Einmal durch *reine Wärmeleitung* (wie auch in Nichtleitern!); 2. weiter dadurch, daß ein *elektrischer Strom* zustande kommt (Seebeckeffekt), der so gerichtet ist, daß derselbe durch Peltiereffekt die Temperaturdifferenz zu vermindern bestrebt ist. — Durch 2. wird die Wärmeleitung des heterogenen Kreises scheinbar vergrößert.

Schließlich entdeckte ja William Thomson (theoretisch 1854, experimentell 1856), daß ein dem Peltiereffekt entsprechender Effekt in dem einfacheren Falle zu beobachten ist, wo der Leiter *homogen* ist: kommt längs dem homogenen Leiter ein Temperaturgefälle vor, so ergibt ein durchgeleiteter elektrischer Strom eine Veränderung, die (bei gewisser Stromrichtung) als eine scheinbare Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit wirken kann.

Es fragt sich nun: Wenn der Peltiereffekt im Seebeckeffekt eine direkte Umkehrung hat, wie ist es zu erklären, daß noch nie eine Umkehrung des (wesentlich, wenn auch nicht vollständig) analogen Thomsoneffektes beobachtet wurde?

Aus Symmetrie(oder Analogie-)gründen wäre dies doch zu erwarten.

Auf die soeben gestellte Frage antwortet die jetzige Physik, im Anschluß an W. Thomson, etwa folgendes: „Von Magnus wurde gezeigt, daß in einem homogenen Leiter auf keine Weise allein durch Temperaturdifferenzen stromliefernde Potentialdifferenzen hervorgerufen werden können" („Satz von Magnus").[2])

F. Braun[3]), welcher Forscher selbständige Versuche angestellt hat, schreibt: „Nach der freilich nicht direkt be-

1) J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. 43. p. 324. 1838.

2) K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1911. p. 61.

3) F. Braun, Thermoelektrizität. Winkelmanns Handb. d. Physik. Bd. IV. 2. Aufl. Leipzig 1905. p. 743.

wiesenen, aber sonst meist geteilten Auffassung des Verfassers, bringt bloße Verschiedenheit des Temperaturgefälles in chemisch und mechanisch isotropen Körpern keinen Thermostrom hervor".

Oder, um noch ein Zitat herauszugreifen: „*Loi de Magnus.* — Dans un circuit homogène, il n'y a jamais de courant permanent, quelles que soient la forme du conducteur et les variations de température qui existent entre les différents points du circuit".[1])

Nach diesen für die jetzige Auffassung bezeichnenden, auf die negativen Resultate von Matteucci, Magnus, Braun u. a. gegründeten Aussagen wäre wohl zu erwarten, daß der fragliche Effekt, *wenn überhaupt möglich, äußerst schwach* und schwierig zu beobachten wäre.

Andererseits — da der Seebeckeffekt leichter zu beobachten und als physikalisch wichtiger anzusehen ist als der Peltiereffekt — wäre aus Analogiegründen zu erwarten, daß der fragliche Effekt leichter zu beobachten und vielleicht seinen Äußerungen nach physikalisch wichtiger wäre als der Thomsoneffekt.

Die negativen Resultate unserer Vorgänger dürfen deshalb nicht von weiterer experimenteller Forschung nach den neuen Gesichtspunkten abschrecken.

## B. Experimentelle Untersuchungen.

### I. Versuche über die Beziehungen zwischen den Heterogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit.

Ist nun die oben referierte, allgemein geteilte Auffassung der gegenseitigen Beziehungen der Peltier- und Seebeckeffekte richtig, so mußte m. E. folgender Versuch als recht instruktiv zu bezeichnen sein.

**Versuch 1.** — *Wärmetransport des Stromes eines gewöhnlichen Thermoelements.*

*Aufgabe.* — Es war nachzuweisen, daß beim Schließen des Thermostromes die Temperatur der heißen Lötstelle sinken muß.

---

1) E. Mascart et J. Joubert, Leçons sur l'électricité et le magnétisme. 2. Aufl. Paris 1896. p. 316.

*Anordnung.* — *AB* bzw. *AC* (Fig. 1) sind zwei 24 cm lange, bei *A* verlötete, (gegen 1 mm) dicke Eisen- bzw. Konstantandrähte. Dieser Thermoelementhauptkreis kann bei *BC* geschlossen werden. *A* wird (isoliert) mit einer kleinen, aus 0,25 mm Chromnickeldraht bestehenden Heizwickelung umgeben. Die Temperatur von *A* ist durch ein isoliert anliegendes Kupfer-Konstantan-Element *E* (Drahtstärke 0,20 mm; geliefert von C. J. Vogel, Adlershof bei Berlin, 1912) zu beobachten. Die Enden von *E* werden über eine Kompensationsschaltung *F* (2 Volt; fester Widerstand 0,3 Ohm; Regulierwiderstand) zum Galvanometer *G* geführt (Drehspulgalvanometer von R. W. Paul; Widerstand 206 Ohm; 1 Skalenteil = $5.10^{-6}$ Volt; in der folgenden Arbeit als das *Vorlesungsgalvanometer* bezeichnet). — Vor Luftströmungen schützt ein mit Watte abgedichteter Glaszylinder *H*.

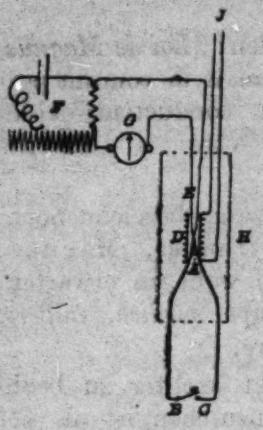


Fig. 1.

Durch *D* wird ein Heizstrom gesandt (0,70 Amp.); Kompensationsstrom eingeschaltet, so daß *G* die Nullage beibehält; Temperaturgleichgewicht abgewartet. Es wird dann bei *BC* (von der Ferne zu operieren, um *A* nicht durch Körperwärme zu beeinflussen!) der Thermostrom geschlossen.

*Resultat.* — *Zu beobachten ist nur ein ganz minimaler Ausschlag* (im Mittel nur 0,9 Skalenteile; Grenzwerte 0,7 und 1,1), der allerdings einer Abkühlung von *A* entspricht. Beim Abbrechen des Stromes ist eine Temperatursteigerung derselben minimalen Größe festzustellen.

Die Ursache der Geringheit der Wirkung liegt auf der Hand: *der Widerstand des Kreises ABC ist bei weitem zu hoch, um eine beträchtliche Temperaturänderung zu gestatten.*

Es muß unbedingt der Kreis *schon in nächster Nähe von A* geschlossen werden können.

Dies zu bewerkstelligen, ist praktisch sehr schwierig, da ja jede fremde Temperaturänderung auszuschließen ist.

Es wurde deshalb folgende Anordnung gewählt.

**Versuch 2.** — *Vergrößerung der scheinbaren Wärmeleitfähigkeit einer zusammengesetzten Platte durch Seebeck-Peltier-Effekt.*

*Anordnung.* — Zwei Konstantan- bzw. Kupferbänder (Dicke 0,10 mm, Breite 8,0 mm) wurden (über einer Vorlage) gebogen, wie Fig. 2 zeigt, so daß drei röhrenförmige Räume $A$, $B$, $C$ entstanden. In den mittleren, $B$, paßte genau ein 3,0 mm starker Kupferdraht, dessen nach vorne gebogenes Ende $D$ mit einer 5 mm hohen Mikroflamme $E$ (Zündflamme eines Bunsenbrenners) erhitzt werden konnte. In den beiden seitlichen zylindrischen Räumen (innerer Durchmesser 1,5 mm), die von $B$ genau äquidistant waren ($AB = BC = 31{,}5$ mm), kamen die beiden Lötstellen $I$ bzw. $II$ eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements, das mit dem Vorlesungsgalvanometer verbunden war. Die Lötstellen waren vom Metall durch dünne, einseitig geschlossene Glasröhrchen (mit Vaselin gefüllt) isoliert.

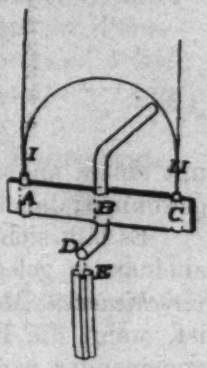


Fig. 2.

Die strenge Symmetrie war nur dadurch gestört, daß der Schenkel $AB$ mit einer unmerklich dünnen Zinnlotschicht sorgfältig verlötet war, während die Schenkel $BC$ durch ein dünnes Glimmerblatt von leitender Berührung gehindert waren.

*Beobachtungen.* — Wenn dem Kupferdraht $D$ (dessen hinteres Ende an einem Schieferstück befestigt war) die Mikroflamme $E$ streng symmetrisch genähert wird, so entsteht allmählich am Galvanometer ein Ausschlag von der Größenordnung von 20 Skalenteilen. So wurden beispielsweise bei wachsender Annäherung von $E$ (also in der Reihe der Nummern steigender Temperatur der Mitte $B$) folgende Ausschläge $a$ erhalten. Die Lage der Lötstellen in $A$ und $C$ wurde jedesmal umgetauscht; $a_1$ (bzw. $a_2$) entspricht dem Vorhandensein von Lötstelle $I$ (bzw. $II$) in $A$; $a_1 > 0$ (bzw. $a_2 < 0$) bedeutet, daß $I$ die heißere Lötstelle ist. (Vgl. Tab. 1.)

*Resultat.* — Diese Beobachtungen lassen hervorgehen, daß $A$ nicht unwesentlich heißer wird als $C$; sie demonstrieren also, daß *die Strecke $AB$ thermisch besser leitet als $BC$*, wie ja theoretisch zu erwarten ist. Ein ähnliches Resultat wurde

Tabelle 1.

Vergrößerung der Wärmeleitung durch Seebeck-Peltier-Effekt.

| Erhitzungsnummer | $a_1$ | $a_2$ | Mittel $a_1$ | Mittel $a_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | +15 | −15 | | |
| 1 | +19 | −17 | +17 | −16 |
| 2 | +14 | −17 | | |
| 2 | +22 | −22 | +18 | −20 |
| 3 | +25 | −18 | | |
| 3 | +16 | −22 | +21 | −20 |
| 4 | +35 | −26 | | |
| 4 | +45 | −32 | +40 | −29 |

mit einem anderen, kleineren Apparat ($AB = BC = 20$ mm) gewonnen; dabei wurde die Erhitzung elektrisch bewerkstelligt.

Es läßt sich also sagen, daß die Wärmeleitfähigkeit zweier aneinander gelegter Metallbleche, *welche aus (thermoelektrisch) verschiedenen Materialien bestehen*, nicht unwesentlich höher ist, wenn die Bleche zusammenhängen, niedriger, wenn sie voneinander isoliert sind. *Der Unterschied beruht auffälligerweise darauf, daß im ersteren Falle kräftige Thermoströme im zusammengesetzten Leiter entstehen*, welche durch Peltiereffekt die Wärmeleitung verstärken.

Die Wärmeleitfähigkeit eines zusammengesetzten Stabes ist nicht einfach gleich der Summe der Wärmeleitfähigkeiten der Stabteile, sondern ist eine *thermoelektrisch vergrößerte*.

**Versuch 3.** — *Thermoelektrisch vergrößerte Wärmeleitfähigkeit eines zusammengesetzten Stabes.*

Es erschien nicht ohne Interesse, denselben Versuch noch auf folgende für Demonstration geeignete Weise zu repetieren.

*Anordnung.* — Durch Abfeilen längs der Achse eines 150 × 5 mm Kupfer- bzw. Eisenzylinders und sorgfältiges

Fig. 3.

Zusammenlöten (Silberlot) wurde ein zusammengesetzter, zylindrischer Stab *I* hergestellt (Fig. 3). Zwei genau gleiche Stücke aus Cu bzw. Fe, die aber durch Glimmer voneinander isoliert

waren, bildeten den Zylinder *II*. Beide waren an einem Kupferklötzchen *A* (Gewicht ca. 40 g) mit Silberlot symmetrisch angelötet. *I* und *II* waren mit temperaturempfindlicher Farbe ($Cu_2HgJ_4$; Farbenumschlag hellrot zu braunschwarz bei +71° C) angestrichen. Als Handgriff diente ein Holzstückchen *B*.

*Beobachtungen.* — Da *A* über einem Mikrobrenner gleichmäßig erhitzt wird, ist leicht festzustellen: 1. daß die Temperaturgrenze der beiden Hälfte (Cu, Fe) des verlöteten Stabes *I* nahezu zusammenfallen, und 2. *daß diese Grenze von der Wärmequelle länger entfernt ist* (*Abstand* = $l_2$), *als es einem Mittelwert der für die isolierte Fe- bzw. Cu-Hälfte beobachteten Länge* ($l_1$ *bzw.* $l_3$) *entspricht.*

So werden z. B. in nacheinanderfolgenden Zeitmomenten folgende Längen beobachtet (in Millimeter).

Tabelle 2.

**Wärmeleitung und Seebeck-Peltier-Effekt.**

| $l_1$ Fe | $l_2$ Fe/Cu | $l_3$ Cu | $l_2/l_1$ | $l_3/l_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 16 | 22 | 24 | 1,37 | 1,50 |
| 21 | 30,5 | 33 | 1,45 | 1,57 |
| 32 | 46 | 49,5 | 1,44 | 1,55 |
| 40 | 55,5 | 61 | 1,39 | 1,51 |
| 46 | 65,5 | 71,5 | 1,42 | 1,55 |
| 58 | 83,5 | 91 | 1,44 | 1,57 |
| 69 | 94 | 103 | 1,36 | 1,50 |
| 76 | 100 | 111 | 1,32 | 1,46 |
| 84 | 114 | 124 | 1,36 | 1,48 |
| | | Mittel | 1,39 | 1,52 |

*Resultat.* — Nun ist es leider nicht ganz einfach, genau anzugeben, wie groß $l_2/l_1$ wäre, wenn das Phänomen nur rein thermisch wäre.

Die Werte, die man für $l_2/l_1$ unter verschiedenen vereinfachenden Annahmen berechnet, übersteigen jedoch nicht 1,28; *das beobachtete Mittel* (sowie jeder Einzelwert!) 1,39 *übersteigt also diesen Wert nicht unbeträchtlich.*

Das Resultat bestätigt also dasjenige von Versuch 2: die resultierende, scheinbare Wärmeleitfähigkeit eines heterogenen Leiters ist wegen der Thermoelektrizität (Seebeck-Peltier-Effekte) nicht unerheblich höher, als es der *rein ther-*

*mischen* Leitfähigkeit der eingehenden homogenen Teile entsprechen würde.

Diese *scheinbare* Wärmeleitfähigkeit *wird demgemäß in beträchtlicher Weise herabgesetzt, wenn man durch Isolieren der Teile dafür sorgt, daß die fraglichen Seebeckströme nicht entstehen können.*

Ist nun die an die Spitze gestellte Vermutung richtig, daß auch im homogenen, ungleich temperierten Metalle elektrische Ströme entstehen können, welche durch den Thomsoneffekt die rein thermische Leitfähigkeit erhöhen, *dann muß auch für einen homogenen Leiter die Wärmeleitfähigkeit merklich herabgesetzt werden*, wenn man durch genügende Unterteilung des Leiters dafür sorgt, daß die hypothetischen Ströme nicht — oder doch nur in geringerem Maße — zum Vorschein kommen können.

## II. Versuche über die Beziehungen zwischen den Homogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit.

**Versuch 4.** — *Technisches bezüglich der Verwendung eines feinunterteilten Kabels; erster Versuch über den neuen Effekt.*

### A. Technisches bezüglich der Verwendung des feinen Kabels.

Um in bequemer Weise eine erhebliche Unterteilung des massiven Kupfers in elektrisch isolierten Drähten zu erzielen, benutzte ich in den folgenden Versuchen einen von der *Allgemeinen Elektrischen Gesellschaft* für die Zwecke der drahtlosen Telegraphie (Selbstinduktionsnormale) hergestellten Kupferkabel, der aus 135 email-isolierten Kupferdrähten von der Dicke 0,07 mm besteht.

Um dieses Material in einwandsfreier Weise für vorliegenden Zweck benutzen zu können, waren gewisse Vorversuche nötig.

1. *Sicheres Verlöten.* — Dasselbe bezweckt zunächst, ein sicheres Löten genau definierter Längen des Kupferkabels ausführen zu können, was wegen der Isolation anfangs Schwierigkeiten bereitete und deshalb genau zu kontrollieren war. (Die Isolation einfach wegzubrennen und die geglühten Enden durch Abschrecken in Äthylalkohol zu reduzieren war hier nicht angängig, weil keine genau definierten Längen dabei zu erhalten sind.)

Nach vorläufigen Versuchen, welche sehr variierende Übergangswiderstände der Lötstellen ergaben, wurde folgende Vorgangsweise schließlich als zuverlässig benutzt.

Die zu verlötenden Enden (des ein- oder mehrfachen Kabels) werden (ca. auf 5 mm) mit 0,5 mm starkem Kupferdraht umwickelt, so daß eine fest umschließende Hülle entsteht. Die äußerste Windung des Drahtes wird mit ein wenig Weichlot befestigt, so daß man eine saubere, zur Längsrichtung senkrechte Endfläche mit einer feinen Feile herstellen kann (konstante Feilrichtung!). Diese Fläche wird sofort mit sicher säurefreier Lötsalbe bestrichen[1]) und mit einem sauberen Lötkolben mit Lot überzogen; dies muß eine gleichmäßig helle Oberfläche ergeben.

Als Belege der durch dieses Verfahren gewonnenen, sehr geringen Übergangswiderstände mögen folgende Bestimmungen dienen.

Die Messungen wurden mit einer Thomsonbrücke von Hartmann & Braun ausgeführt.

Ein 39,8 cm langes Stück wurde an dicke Kupferdrähte angelötet; Widerstand pro 1 cm $r = 0{,}334 \cdot 10^{-3}$ Ohm. Enden abgeschnitten, neue Lötungen: Länge 39,4 cm ergab $r = 0{,}334$ in gleicher Einheit. Das Stück in der Mitte zerschnitten: Hälfte *I* ergab $r = 0{,}335$, *II* $r = 0{,}331$.

Unter Zugrundelegen eines spezifischen Widerstandes des reinen Kupfers bei +18° C von $1{,}67 \cdot 10^{-6}$ Ohm pro cm/cm²[2]) berechnet sich mit dem von der Firma angegebenen Durchmesser des Einzeldrahtes 0,07 mm ein Widerstand $r = 0{,}321$, was mit dem Mittel der obigen Zahlen 0,333 gut übereinstimmt. (Dies Mittel würde, mit dem angenommenen Widerstandswert, genau einem Drahtdurchmesser von 0,069 mm entsprechen!)

Als andere Belege seien angeführt: ein Bündel von 20 Kabelstücken besaß zwischen zwei Endstücken einen Widerstand von $1{,}08 \cdot 10^{-4}$ Ohm. Nach Auseinandernehmen und erneutem Verlöten war der Widerstand $1{,}11 \cdot 10^{-4}$; in diesem Falle war das Bündel nicht ganz fest gegen das Endstück gedrückt, was die geringe Erhöhung von $r$ leicht verständlich macht. Ein massiver Kupferhohl-

1) Die Marke „Physicon" der Firma J. Wall, Stockholm, Erfinder O. Tenow, hat sich vorzüglich bewährt.

2) C. Benedicks, Svensk kemisk tidskrift 27. p. 136. 1915.

zylinder hatte ebenso einen Widerstand $1{,}46 \cdot 10^{-4}$ Ohm; nach neuer Verlötung war der Widerstand gleichfalls $1{,}46 \cdot 10^{-4}$ Ohm.

2. *Wirkliche Drahtlänge.* — Ein anderer festzustellender Punkt war die Messung der in einer gegebenen Länge des Kabels vorhandenen, wirklichen Länge der Drähte. Ein Stück von 40,0 mm wurde scharf abgeschnitten und gemessen; wurde dann aufgelöst. Sechs Einzeldrähte wurden ausgemessen (an einer Glasscheibe geradlinig angeklebt).

Es wurde gefunden, daß die wirkliche Länge der Einzeldrähte um 1,8 Proz. größer ist als die Länge des Kabels. Um einen möglichst genauen Vergleich mit einem massiven Stück zu erhalten, ist dieses also um 1,8 Proz. länger zu nehmen.

3. *Gewicht der Isolation.* — Schließlich wurde eine Analyse des von der umsponnenen Seide befreiten Kabels insoweit vorgenommen, als festgestellt wurde, daß die isolierende Masse 6,0 Proz. des lufttrockenen Kabels beträgt. (Das Kabel wurde durch Glühen in Wasserstoffatmosphäre von dem größten Teil der Isolierung befreit; dabei zurückbleibender kohlenstoffhaltiger Rest wurde durch kurzwieriges oxydierendes Glühen verbrannt; es wurde dann die Probe in Wasserstoff reduziert, wobei sie gleichmäßig die Farbe des Kupfers annahm.)

Dies ermöglicht, wie aus dem folgenden ersichtlich, die Richtigkeit der elektrischen Messungen gravimetrisch zu kontrollieren.

Nach dieser Vorbereitung gehen wir zum eigentlichen Versuche über.

### B. Erster Versuch über den neuen Effekt.

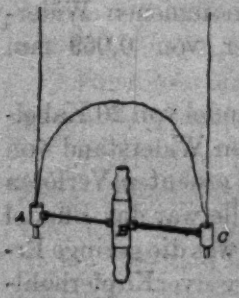


Fig. 4.

*Anordnung.* — Es wurde ein Apparat in strenger Analogie mit demjenigen des Versuches 2 hergestellt (Fig. 4). $AB$ ist ein Kupferdraht vom Durchmesser 0,81mm, $BC$ ein Stück des Kabels (äußerer Durchmesser ca. 1,3 mm); die Länge beider Stücke war (nahezu) 40 mm. Sie waren verlötet einerseits an einem Kupferrohr $B$, das (mit Wasserdampf) erhitzt werden konnte, andererseits an zwei kleinen Kalorimetern $A$ bzw. $C$, die zur Aufnahme der Lötstellen des Thermoelements dienten (Kupferzylinder Länge 7 mm, Durch-

messer 8 mm, Ausbohrung 1 mm). Der Draht $AB$ wurde vorsichtig abgeschabt, bis sein elektrischer Widerstand gleich demjenigen des Bündels $BC$ war. Die Enden $A$ und $C$ waren frei.

*Resultat.* — Nachdem $B$ erhitzt worden war, konnte jedoch nicht der geringste sichere Temperaturunterschied zwischen $A$ und $C$ festgestellt werden — was ja die allgemeine Meinung über die genaue Proportionalität zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit eines gegebenen Metalles zu bestätigen und zu weiteren Versuchen kaum einzuladen schien.

Da jedoch viel für die Richtigkeit der obigen theoretischen Erwartungen zu sprechen schien, wurde folgender verbesserte Versuch ausgeführt. — Die Ursache des Fehlschlagens von Versuch 4 wird später angegeben.

**Versuch 5.** — *Erstes positives Resultat.*

Es bestand zwischen den Versuchen 2 und 4 der Unterschied, daß in diesem die *Wärmeableitung* durch Strahlung viel geringer war (bei Versuch 2 dünne Platte, bei Versuch 4 runder Draht). Es konnte deshalb der vorige Versuch daran gescheitert sein, daß die Temperatur des ganzen Apparates wegen mangelnder Ableitung schnell eine gleichmäßige wurde.

*Anordnung.* — Um besser definierte Umstände und gleichzeitig eine erhöhte Empfindlichkeit zu bekommen, wurde der vorige Apparat zu einer *thermischen Wheatstoneschen Brücke* ausgebaut (Fig. 5). Zu den vorigen Zweigen $AB$ und $BC$ kamen nun zwei möglichst genau gleiche, diametral gestellte, $B'C$ und $AB'$.

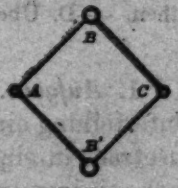


Fig. 5.

Es konnte direkt festgestellt werden, daß die 4 Brückenzweige *elektrisch äquivalent* waren (Galvanometer mit $A$, $C$, Stromquelle mit $B$, $B'$ verbunden).

Es wurde, unter Innehalten streng symmetrischer Verhältnisse, $B$ mit Wasserdampf erhitzt, während $B'$ mit Wasser von Zimmertemperatur gekühlt wurde.

*Resultat.* — Festgestellt wurde eine *deutliche, ziemlich konstante Temperaturdifferenz zwischen $A$ und $C$, so beschaffen, daß $A$ heißer als $C$ war.* Als Ausschläge wurden am Vorlesungsgalvanometer Werte zwischen

$+16$ und $+26$ Skalenteile

erhalten, im Mittel ca. 20. Dies unabhängig davon, ob der Apparat von Baumwolle umgeben war, in freier, zugfreier Luft stand oder von einem kräftigen Luftstrom gespült wurde. Ebenfalls ergab sich kein merkbarer Unterschied, wenn die Leiterzweige mit einem Anflug von Magnesia bedeckt wurden, so daß das Strahlungsvermögen herabgesetzt wurde (sonst waren die Leiter schwarz lackiert).

Durch diesen Versuch (ausgeführt am 2. Oktober 1916) wurde demgemäß das positive Resultat gewonnen, daß *ein feinverteiltes Kupferdrahtbündel die Wärme merkbar schlechter leiten dürfte als ein massiver Zylinder derselben elektrischen Leitfähigkeit.*

Außer den geringen Dimensionen des Apparates (welche eine große mechanische Empfindlichkeit der Verlötungen verursachte), hatte die Anordnung den Nachteil, daß die verbesserte Leitung der massiven Drähte doch davon abhängen könnte, daß ihre Ausstrahlung wegen geringerem Umriß eine kleinere war als diejenige der Bündel.

**Versuch 6.** — *Präzisionsausführung.*

Übersicht: A. Aufgabe und Anordnung. — B. Eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung. — C. Ausgeführte Beobachtungsreihen. — D. Übersicht der Fehlerquellen. — E. Schlußresultat.

A. Aufgabe und Anordnung.

1. *Aufgabe.* — Um den gefundenen Einfluß der feinen Unterteilung eines Metalles, die thermische Leitfähigkeit herabzusetzen, in einwandsfreier Weise feststellen zu können, wurde nach einigen nicht näher zu beschreibenden weiteren Vorversuchen folgende Arbeitsweise gewählt.

2. *Anordnung.* — Es wurde zur Anordnung des Versuches 4 zurückgekehrt. Als festgestellt konnte gelten, daß das negative Resultat von Versuch 4 nur davon abhing, daß die beiden kleinen Kalorimeter in allzu kurzer Zeit — da nur geringe Wärmeableitung stattfand — die Temperatur der Heizquelle nahezu annahmen. Auch bietet die Anordnung von Versuch 4 den Vorteil der größeren Einfachheit, da nur zwei bezüglich der Kupfermasse und Elektrizitätsleitung nahezu identische Zweige erforderlich sind.

Es wurde deshalb die hauptsächliche Abänderung vorgenommen, daß die Leiter und besonders die Kalorimeter-

blöckchen erheblich größer genommen wurden. Die Ausführung konnte dadurch bedeutend präziser gemacht werden: wegen langsameren Temperatursteigens konnten sichere Ablesungen der Temperaturdifferenz auch vor dem Eintreten des stationären Zustandes gewonnen werden.

Außerdem wurde dem massiven Leiter die Form eines Rohres gegeben, dessen Umriß demjenigen des Bündels gleich war. Kontrolliert wurde der Einfluß der Beschaffenheit der Oberfläche usw.

### B. Eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung.

1. *Drahtbündel.* — Das Drahtbündel wurde aus 20 Kabelabschnitten verfertigt, d. h. es bestand aus 2700 einzelnen Drähten. Das Gewicht der 20 genau auf 60,5 mm abgeschnittenen, von der Umspinnung befreiten Kabelstücke war 6,3240 g. Nachdem die Enden in der oben beschriebenen Weise mit 0,75 mm starkem Kupferdraht fest umwickelt und plan abgefeilt waren, betrug die Länge 59,1 mm, was einem Gewichte von 6,1775 g entspricht.

Die Länge des so genau wie möglich vergleichbaren massiven (Hohl-)Zylinders muß demgemäß (vgl. p. 14)

$$59{,}1\ (1 + 0{,}018) = 59{,}9 \text{ mm}$$

betragen; seine Kupfermasse soll

$$6{,}1775\ (1 - 0{,}060) = 5{,}807 \text{ g}$$

nicht übersteigen.

Der Durchmesser des Bündels war 6,0 mm. Derselbe Diameter soll dem Hohlzylinder zukommen; seine lichte Weite ergibt sich dann zu 4,8 mm.

2. *Hohlzylinder.* — Der Hohlzylinder wurde aus elektrolytischem Kupfer von Kahlbaum hergestellt, das einen ebenso niedrigen spezifischen Widerstand ergibt wie das Kabel. Da kein dickeres Material zur Verfügung stand als Blech von der Dicke 0,085 mm, verfuhr ich folgendermaßen.

Nachdem das Blech ausgeglüht worden war — um mit dem weichen Draht so genau wie möglich vergleichbar zu sein — wurde es mit verdünnter Salpetersäure abgebeizt, gewaschen und getrocknet und dann mit feinster Stahlwolle blank abgerieben. Es wurde dann ein 61,0 mm breites Stück zu (wenig über) dem richtigen Gewicht ($5{,}807 \cdot 61{,}0/59{,}9 = 5{,}914$ g abgewogen, was einer Länge von 118 mm entsprach.

Dieses Stück wurde, um einen 4,8 mm dicken Messingdorn gewickelt, fest zusammengepreßt (dadurch, daß der vom Kupfer umgebene Dorn zwischen zwei in einem Schraubstock eingespannten Preßspannstücken umgedreht wurde; das Kupferblech war dabei mit etwas Kitt am Dorn befestigt). Dann wurden vorsichtig die äußeren Enden des Bleches mit etwas Weichlot in dünner Schicht festgelötet. Dieser (quasimassive) Hohlzylinder wurde nun zur korrekten Länge (59,9 mm) vorsichtig abgedreht.

Bündel bzw. Hohlzylinder sind in der Fig. 6 mit $A$ bzw. $A'$ bezeichnet.

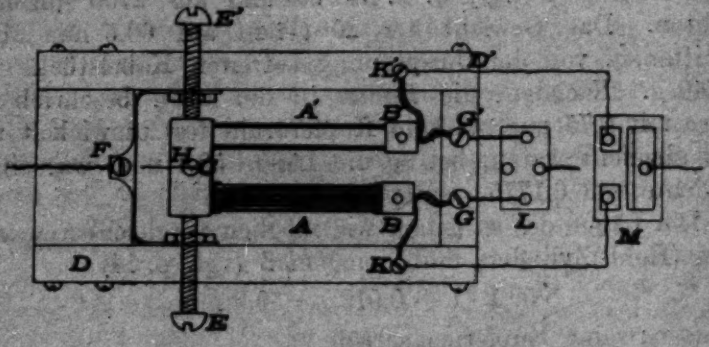



Fig. 6.

3. *Kalorimeter.* — Mit ebenso großer Sorgfalt wurden die kleinen zylindrischen Kalorimeter $B$, $B'$ hergestellt (äußerer Durchmesser 8,00 mm; Länge 8,45 mm; Achse in der Verlängerung von $A$ bzw. $A'$; vertikale Ausbohrung von 2,0 mm lichter Weite; Tiefe 7,0 mm; Gewicht ohne Bohrung 3,793 g, ausgebohrt 3,5774 bzw. 3,5776 g).

An jedem wurde mit 0,015 g Silberlot zwei biegsame, dünne Kupferleiter (10 Drähte 0,15 mm) angelötet, die zur elektrischen Widerstandsbestimmung dienen sollten.

$B$, $B'$ sind mit $A$, $A'$ weich verlötet; ebenso mit dem 14,5 mm dicken Kupferbolzen $C$ (Länge 22,5 mm; rechts zu einer 8 mm breiten Planfläche abgehobelt. Bei der letzteren Verlötung wurde der Kupferblock $C$ mit der ebenen Fläche horizontal nach oben in einem Halter befestigt und $A$, $A'$ (vorher mit Lot versehen), ebenfalls durch Halter in richtiger Lage gehalten, gegen $C$ gedrückt.

Zylinder und Kalorimeter sind — wie die Drähte des Kabels — schwarz lackiert.

4. *Befestigung.* — Zum bequemen Hantieren des eigentlichen Apparates dient ein Holzrahmen $D, D'$ (außen $70 \times 135$ mm, innen $48 \times 94$ mm). $C$ wird darin von den Schrauben $E, E'$ gehalten; diese, mit der Klemmschraube $F$ leitend verbunden, dienen gleichzeitig zur Stromzuführung bei der elektrischen Widerstandsmessung (andererseits ruhen $A, A'$ auf einer nicht gezeichneten Korkschneide). Zweite Stromzuführung bei den Klemmschrauben $G$ bzw. $G'$; Spannungsabnahme einerseits bei der in $C$ zentral angebrachten Schraube $H$, andererseits bei den Klemmschrauben $K$ bzw. $K'$.

Zum bequemen Umschalten bei der Widerstandsmessung, die mit der Thomsonbrücke ausgeführt wird, dienen die dreipoligen Umschalter $L, M$.

5. *Elektrische Leitfähigkeit.* — Da nun der Widerstand der Leiter in der Thomsonbrücke bestimmt wurde, ergab sich *fast genau derselbe Widerstand.* Dies spricht zugunsten sowohl der sorgfältigen Darstellung als auch der Reinheit beider Kupferproben.

Es wurde nun der Zylinder vorsichtig abgeschabt, *so daß sein Widerstand sicher überwog.* Danach ergaben sich bei ca. $+18^\circ$ C folgende Widerstände:

Bündel $1{,}060 \cdot 10^{-4}$ Ohm,
Zylinder $1{,}067 \cdot 10^{-4}$ Ohm.

Die letzteren Dezimalen können auf einige Einheiten unsicher sein; *vollständig sicher ist, daß die elektrische Leitfähigkeit des Zylinders die geringere war.*

Nach Abschluß der thermischen Bestimmungen wurden die elektrischen wiederholt. Dabei ergaben sich die Widerstände:

Bündel $1{,}068 \cdot 10^{-4}$ Ohm,
Zylinder $1{,}075 \cdot 10^{-4}$ Ohm.

Es ist also eine geringe Steigerung des Widerstandes eingetreten (wohl nur einer geringen Temperaturerhöhung wegen); diese beeinflußt aber keineswegs die gegenseitige Beziehung der Widerstände.

6. *Thermische Einzelheiten.* — Als *Heizquelle* bewährt sich sehr gut eine Mikroflamme (Zündflamme; Höhe zur leuchtenden Spitze 9,5 mm; lichte Weite bzw. äußerer Durch-

messer des Ausstromrohres 0,7 bzw. 1,7 mm). Um wohldefinierte Stellung der Flamme zu erzielen, war der Brennerfuß an einem Schlitten befestigt, der nach einer mit der Achse des Kupferstückes $C$ parallelen Millimeterskala verschiebbar war. Die Lage der Flammenmitte bezüglich $A$ und $A'$ wurde genau festgestellt. Die Flamme stand so hoch, daß sie mit ca. 2 mm $C$ bespülte.

Das *Thermoelement* (Kupfer-Konstantan-Draht 0,20 mm; Länge des letzteren 12 cm) wurde nahe an den sorgfältig hergestellten Lötstellen durch dünne, an der Fig. 6 nicht gezeichneten Holzpinzetten festgehalten. — Vorlesungsgalvanometer.

Die Kalorimeterchen waren mit flüssigem Paraffin gefüllt; die Thermodrähte waren untereinander und vom Kalorimeter durch dünne Glasröhrchen isoliert.

### C. Ausgeführte Beobachtungsreihen.

Vorbereitende Versuche zeigten so gut wie ausnahmslos eine größere Erhitzung des Kalorimeters $B'$ an. Es kamen aber unregelmäßige Schwankungen vor, die in erster Linie 1. von der Lage der Flamme (die oben angegebene Führung kam im Anfang noch nicht zur Anwendung), weiter 2. von mangelnder Identität beider Lötstellen abhingen. Diese Faktoren müssen deshalb näher untersucht werden.

1. *Einfluß einer Verschiebung der Mikroflamme.* — Der Einfluß einer Verschiebung in der Lage der Mikroflamme (durch die Länge $L$ bestimmt) geht aus folgenden beiden Beobachtungsreihen hervor. Positives Vorzeichen bedeutet höhere Temperatur von $B'$ (mit dem Zylinder verbunden).

Die genau symmetrische Stellung der Flamme zwischen $A$ und $A'$ entsprach $L = 42{,}5$ mm.

Tabelle 8.

Abhängigkeit der Flammenlage.

| Lage der Flamme $L$ mm | Ausschlag Reihe 1 Skalenteile | Ausschlag Reihe 2 Skalenteile | Lage der Flamme $L$ mm | Ausschlag Reihe 1 Skalenteile | Ausschlag Reihe 2 Skalenteile |
|---|---|---|---|---|---|
| 32,5 | + 9 | + 12 | 42,5 | + 20 | + 23 |
| 35,0 | + 8,5 | + 13 | 45 | + 20 | + 30 |
| 37,5 | + 11,5 | + 14 | 47,5 | + 26,5 | — |
| 40,0 | + 14 | + 19 | 50,0 | + 25 | — |

Die Beobachtungen sind in Fig. 7 graphisch wiedergegeben; eingezeichnet ist dabei auch die Lage des Apparates.

Es ist ersichtlich, daß die Lage des erhitzten Punktes von erheblichem Einfluß ist. *Aber auch in dem Falle, daß C ganz seitlich erhitzt wird* ($L = 32{,}5$) *(so daß die Leitung des Bündels erheblich begünstigt wird), ist noch ein bedeutender Temperaturunterschied zwischen B und B′ vorhanden, und zwar ist B′ immer noch der wärmere.*

*Es leitet also das Bündel weniger gut als der massive Hohlzylinder.*

Einer genau zentralen Stellung der Heizquelle ($L = 42{,}5$) entsprechen in Reihe 1 ca. 20, in Reihe 2 ca. 23 Skalenteile (zwischen beiden Reihen war die Flamme ein wenig seitlich verschoben worden). *Dies bedeutet eine Temperaturdifferenz von* 2,5—3° C.

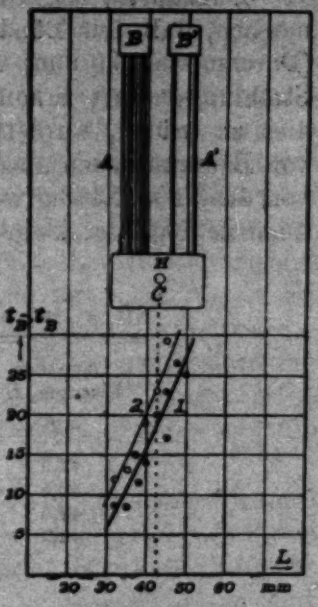


Fig. 7.

2. *Identität der Lötstellen.* — Daß die Identität der Lötstellen genügend genau realisiert werden konnte, beweisen folgende Beobachtungen, welche noch — wie schon Tab. 1 — die Reproduzierbarkeit des Effektes gut hervorgehen lassen. Nach jeder Beobachtung wurden die beiden Lötstellen vertauscht. Positives Vorzeichen (ursprüngliche Lage des Thermoelementes) entspricht höherer Temperatur von $B'$; den in umgetauschter Lage erhaltenen Zahlen ist noch ein Minuszeichen zugefügt.

Tabelle 4.

Identität der Lötstellen.

| Lage der Flamme $L$ mm | Ausschlag Skalenteile |
|---|---|
| 42,5 | + 25 |
| 42,5 | − − 21 |
| 42,5 | + 24 |
| 42,5 | − − 22 |
| | Mittel + 23 |

Es wird demgemäß nahezu derselbe Effekt in beiden Richtungen erhalten.

3. *Ausgleich der Oberflächenbeschaffenheit.* — Es wäre ja möglich, daß dem Bündel, trotz demselben äußeren Umfang (Durchmesser 6,0 mm) wie beim Zylinder, doch ein größerer Strahlungsverlust zukomme (wegen der Feinverteilung). Um dies zu prüfen, wurden beide gleichmäßig mit einem Lager von Baumwollfaden umgeben (ca. 70 Windungen eines Fadens, von dem 1 m 0,168 g wog). Die so erhaltenen Bestimmungen seien in folgender kleinen Tabelle gegeben (Reihe 1).

Tabelle 5.

Effekt bei ausgeglichener Oberfläche.

| Lage der Flamme $L$ mm | Ausschlag Reihe 1 | Reihe 2 |
|---|---|---|
| | Skalenteile | |
| 42,5 | + 34 | + 18 |
| 42,5 | + 36,5 | + 20 |
| 42,5 | − 18 | − 18 |
| 42,5 | − 17 | — |
| Mittel | + 26 | + 19 |

Bei dieser Reihe war von der einen der äußerst dünnen, isolierenden Kapillare unten ein Stückchen abgebröckelt, so daß eine Berührung etwas über der Lötstelle stattfinden konnte. Dies erklärt die hier vorhandene Asymmetrie. Eine später gemachte 2. Reihe erscheint von diesem Fehler frei.

Es geht also hervor, daß der Effekt durch diesen verbesserten Ausgleich der Oberflächen nicht abnimmt.

4. *Wärmekapazität der Isolation.* — Zu berücksichtigen ist noch folgender Umstand. Wenn die Wärmeleitung eine stationäre geworden ist — wie bei den Beobachtungen in Versuch 5 —, so hebt sich ja die Wärmekapazität der in Berührung stehenden Körper heraus. In vorliegendem Versuche gelangt nun kein wirklich stationärer Zustand zur Beobachtung. Es besteht also die Möglichkeit, daß die *Wärmekapazität der im Bündel vorhandenen Isolation* als eine Fehlerquelle eintreten kann: sie würde eine scheinbare Verminderung der Wärmeleitung verursachen können.[1])

1) Veranlassung zu folgenden Kontrollbestimmungen ergab eine diesbezügliche Bemerkung, die ich einem meiner Schüler, Hrn. Tor Bergeron, verdanke.

Um die Möglichkeit dieser Fehlerquelle zu prüfen, wurde so verfahren, daß der Zylinder mit einer isolierenden Schicht von nahezu derselben Wärmekapazität wie bei dem Bündel umgeben wurde. Dabei stand man der Schwierigkeit gegenüber, daß die spezifische Wärme der organischen Isolierschicht unbekannt war. Es geht aber aus der Zusammenstellung in Landolt-Börnsteins[1]) Tabellen hervor, daß den verschiedensten organischen Körpern wie Baumwolle, Cellulose, Ebonit, Rindsleder, Weizenstärke, Wolle, eine spezifische Wärme zukommt, die von 0,36 nur wenig abweicht. Für Körper, die beim Erhitzen erweichen, ist die spezifische Wärme erheblich höher: Paraffin 0,69, Wachs 0,82. Es kann aus diesen Angaben geschlossen werden, daß ein — vorzüglich isolierender — Körper wie eingedunstetes Picein[2]) als Vergleichssubstanz verwendbar ist; als sicher ist anzunehmen, daß es wenigstens nicht kleinere spezifische Wärme besitzt als die wärmebeständigere Isolierschicht.

Es wurde dünnes Seidenpapier (Gewicht pro 1 $dm^2$ 0,156 g) einseitig mit eingedunstetem Picein imprägniert (Gewicht nunmehr pro 1 $dm^2$ 1,842 g). Die glänzende Oberfläche war derjenigen der Isolierung sehr ähnlich. Von diesem Isolierpapier wurde nun ein Stück 59,0 × 46,9 $mm^2$ abgeschnitten, mit einem Gewichte von 0,372 g. Das Gewicht der Isolierung des Bündels beträgt, nach früheren Angaben, 0,371 g.

Nun wurde diese Isolation in zwei gleiche Teile zerschnitten. Die eine Hälfte wurde, nachdem der Kalorimeter *B'* abgelötet worden war, im Inneren des Zylinders angebracht mit der Piceinseite dem Metalle anliegend; mit einem erhitzten Metalldraht wurde festgedrückt. Nachdem das Kalorimeter wieder angelötet worden war, wurde die andere Hälfte an der äußeren Oberfläche des Zylinders fest anschmiegend angebracht. Daran kam schließlich die Baumwollschicht.

Auf diese Weise ist der Zylinder mit einer Isolationsschicht versehen worden, die wenigstens dieselbe — wohl etwas höhere — Wärmekapazität besitzt wie diejenige des Kabels. Es liegt durchaus keine Veranlassung vor, anzunehmen, daß

1) R. Börnstein u. W. A. Roth, Landolt-Börnsteins Physikalisch-chemische Tabellen. 4. Aufl. Berlin 1912. p. 772.

2) B. Walter, Ann. d. Phys. 18. p. 860. 1905.

dieser Isolationsschicht eine verhältnismäßig hohe Wärmeleitfähigkeit zukomme.

Die Messung der elektrischen Widerstände ergab

Bündel $1{,}070 \cdot 10^{-4}$ Ohm,
Zylinder $1{,}175 \cdot 10^{-4}$ Ohm.

Obgleich der um 10 Proz. größere Widerstand des Zylinders — der auf ungenügende (zu vorsichtige!) Erhitzung beim Wiederherstellen der Lötfuge richtig zurückgeführt wurde — einen Vergleich kaum zuzulassen schien, wurde eine thermische Bestimmung vorgenommen. Gefunden wurde: während 40 Sek. nach Erhitzen kein Ausschlag; dann ein solcher bis −7 Skalenteile (dem Bündel zugunsten); nach 2 Min. wieder Null; nach 4 Min. bis −9 Skalenteile entgegengesetzter Richtung; Schwankungen.

Es ging hervor, daß *das Bündel, obschon rund 10 Proz. besser elektrisch leitend, doch kaum thermisch besser leitete.*

Nach neuer Verlötung des Kalorimeters $B'$ ergab die elektrische Messung

Bündel $1{,}070 \cdot 10^{-4}$ Ohm,
Zylinder $1{,}120 \cdot 10^{-4}$ Ohm.

d. h. der Zylinder besaß immer noch einen um ca. 5 Proz. größeren Widerstand.

Die thermischen Bestimmungen ergaben nunmehr (mit einmaligem Umtauschen der Lötstelle des Thermoelements):

Tabelle 6.

Effekt bei gleicher Wärmekapazität der Isolierung.

| Lage der Flamme $L$ mm | Ausschlag Skalenteile |
|---|---|
| 42,5 | − 20 |
| 42,5 | − 20 |
| 42,5 | + 17 |
| 42,5 | + 16 |
| 42,5 | + 17 |
| 42,5 | + 18 |

Die Ausschläge finden etwas langsamer statt als früher, so daß die Ablesungen erst nach 4 Min. vorgenommen wurden (nach $8\frac{1}{2}$ Min., wie bei den übrigen Bestimmungen, ergab sich für die ersten zwei Bestimmungen −18). — Die große

Konstanz der beobachteten Werte erscheint einigermaßen zufällig, da in dieser Reihe größere Schwankungen als in den früheren vorkamen.

Nach den thermischen wiederholte elektrische Bestimmungen ergaben (Zimmertemperatur etwas erhöht)

Bündel $1{,}092 \cdot 10^{-4}$ Ohm,
Zylinder $1{,}102 \cdot 10^{-4}$ Ohm.

Es ist also eine Ausgleichung eingetreten; der Widerstand des Zylinders ist aber immerhin um ca. 1 Proz. höher.

Es geht somit aus diesem Kontrollversuch hervor, daß dem Zylinder immer noch die höhere Wärmeleitfähigkeit zukommt: *durch das dem Zylinder geschehene Hinzufügen eines Isolierstoffes ist keine nennenswerte Änderung eingetreten.*

5. *Weiteres betreffend der Beobachtungsweise.* — Betreffend der Beobachtungsweise ist folgendes noch hinzuzufügen. Nachdem die Mikroflamme in einem gegebenen Zeitmoment (Chronographenuhr!) in richtiger Lage (Anschlag vorgesehen!) eingeschoben war, stieg der Temperaturausschlag allmählich und regelmäßig. Ein Maximumwert trat im allgemeinen nach einer Zeit ein, die $8\,^1/_2$ Min. nicht überschritt; dieser Wert wurde als Ausschlag angegeben. (Dabei kamen gewisse, regelmäßig wiederkehrende Schwankungen vor, die später verfolgt werden sollen; für die Größe der angegebenen Ausschläge sind sie ohne Belang.)

Die nachfolgende Abnahme der Ausschläge beruht offenbar darin, daß die Temperatur des ganzen Apparates allmählich ausgeglichen wird, so daß der Unterschied in Wärmeleitfähigkeit zwischen Bündel und Zylinder in zunehmendem Grade seinen Einfluß verliert.

6. *Allgemeiner Erhitzungsvorgang des Apparates.* — Um eine Vorstellung des allgemeinen Erhitzungsvorganges des Apparates zu erhalten, wurden folgende ungefähren Temperaturablesungen in zwei besonders angestellten Versuchen (unter denselben Bedingungen wie die übrigen) vorgenommen.

Gemessen wurde 1. Temperaturüberschuß $t_1$ des Kupferblockes $C$ über die Umgebung (+17° C); dabei stak eine Lötstelle in dem mit flüssigem Paraffin gefüllten Bohrloch der Schraube $H$ (Fig. 6); 2. Temperaturdifferenz $t_2$ zwischen $C$ und $B'$.

Tabelle 7.

Allgemeiner Erhitzungsgang.

| Zeit in Minuten | $t_1$ (C) °C | $t_2$ (C−B') °C | Zeit in Minuten | $t_1$ (C) °C | $t_2$ (C−B') °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 3,0 | 85 | 30 |
| 0,5 | 24 | 25 | 3.5 | 92 | — |
| 1,0 | 39 | 24 | 4,0 | 96 | 30 |
| 1,5 | 53 | 27,5 | 4,5 | 101 | — |
| 2,0 | 65 | 29 | 5,0 | 103 | 29 |
| 2,5 | 75 | 28 | | | |

Die Temperatur des Kupferblockes stieg demgemäß während der Versuchszeit (3,5 Min.)

von ca. $+17$ bis ca. $17 + 92 = +109°$ C.

Nach jeder Erhitzung wurde mit einem elektrischen Ventilator während 9 Min. angeblasen, was einen sicheren Temperaturausgleich zum folgenden Versuch ergab. Dabei sank der Ausschlag schnell und wurde regelmäßig negativ (von einem Betrage etwas größer als der vorige). Dies ist offenbar nur eine Folge der in radialer Richtung stark herabgesetzten Wärmeleitfähigkeit des Bündels (der Zylinder kühlt sich erheblich schneller ab).

### D. Übersicht der Fehlerquellen.

#### *I. Material und Form der Leiter.*

1. *Material.* — Sowohl im Zylinder wie im Bündel kam elektrolytisches Kupfer vor, dessen Reinheit aus dem sehr niedrigen elektrischen Widerstand hervorgeht (für beide fast genau gleich 1,67 Mikrohm bei $+18°$ C, wie für das reinste Kupfer).

2. *Lötungen.* — Durch besondere Versuche ging hervor, daß Weichlötungen in angegebener Weise hergestellt, einen regelmäßigen, sehr geringen Widerstand ergaben (p. 12).

3. *Dimensionen.* — $\alpha$) Länge. Es wurde beim Abmessen des Zylinders die wirkliche Länge der Kabeldrähte genau berücksichtigt (p. 14). $\beta$) Durchmesser. Daß die Leiter korrekten Durchschnitt hatten, geht aus dem ursprünglich als nahezu identisch gefundenen $\gamma$) elektrischen Widerstand hervor (p. 19). Es wurde, um gegen etwaige Änderungen

sichergestellt zu sein, der Widerstand des Zylinders dann absichtlich um 0,7—0,9 *Proz. größer genommen.* δ) Äußerer Durchmesser der beiden Vergleichskörper war der nämliche (vgl. 6).

4. *Die Endverstärkungen* des Bündels (umwundener Kupferdraht [p. 17]) müssen in geringem Grade die Wärmeleitung des Bündels begünstigen; beim Zylinder waren die Verstärkungen als entbehrlich absichtlich fortgelassen (da sie hier vielleicht auf andere Weise gewirkt hätten).

5. *Der unvollständige Zusammenhang* des Zylinders (Blech, nicht massives Material) kann nur dazu führen, daß der beobachtete Effekt kleiner ausgefallen ist, als wenn der Zylinder ganz massiv wäre.

*II. Isolation.*

6. *Ungleiche Temperatur der Oberflächenschicht.* — Da beim Zylinder — dessen Leitfähigkeit in radieller Richtung die höhere ist — die Temperatur der Oberfläche eine höhere war, so muß sein *Strahlungsverlust*, da der Umfang der nämliche war, sicher ein wenig überwiegen (Schutzdecke aus Baumwollfaden wirkt jedoch ausgleichend!).

7. Die *Wärmeleitfähigkeit* der Isolation — die wohl vernachlässigt werden kann — könnte (in den früheren Versuchen) nur die Wärmeleitung des Bündels verstärken; bei der letzten Bestimmung war dieser Unterschied vermieden worden (p. 22).

8. Die *spezifische Wärme* des Isoliermaterials kann nur bei nichtstationärem Zustande einen Einfluß ausüben. Besonders angestellte Beobachtungen haben festgestellt, daß diese Fehlerquelle — obgleich der Zustand nicht eigentlich stationär war — keinen merklichen Einfluß auszuüben imstande ist (p. 24).

*III. Erhitzung.*

9. Etwaige *Asymmetrie der Erhitzung* durch die Mikroflamme ist durch die zuerst angestellten Beobachtungen (Tab. 1) vollständig eliminiert worden (p. 20).

10. Eine *Asymmetrie der Befestigungsanordnung* ist kaum anders vorhanden als dadurch, daß der mit dem Zylinder verbundene Kalorimeter dem Holzrahmen unbeträchtlich näher stand, was nur auf denselben (unerheblich!) kühlend einwirken kann.

Die Aufstellung war sonst frei und einseitig wirkende Luftströme im Zimmer nicht bemerkbar.

*IV. Temperaturmessungen.*

11. Die Kalorimeter hatten, praktisch genommen, identische Maße und Strahlungsvermögen.

12. Eine *Ungleichheit der Lötstellen* des Thermoelementes — die sich leicht bemerkbar macht — ist durch Vertauschen praktisch vollständig eliminiert worden (Beobachtungen insbesondere der Tab. 4).

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß sämtliche in Betracht gezogene Fehlerquellen, die nicht als vollständig eliminiert zu bezeichnen sind, in der Richtung beeinflußt wurden, daß sie die Wärmeleitung des Zylinders herabsetzen müssen. Ohne diese Fehlerquellen würde also der Zylinder *a fortiori* besser leiten.

Andere Fehlerquellen als die oben angeführten konnten trotz eingehender Behandlung nicht entdeckt werden.

### E. Schlußergebnis von Versuch 6.

Dieser so sorgfältig wie nur möglich angeordnete Hauptversuch dieser Abteilung scheint mir in einwandfreier Weise bewiesen zu haben, daß *einem Bündel aus isoliertem, feinem Kupferdraht eine geringere Wärmeleitfähigkeit zukommt als einem Zylinder aus demselben Material von genau derselben Querschnittsfläche und elektrischer Leitfähigkeit.*

Um quantitative Beziehungen geben zu können, sind eingehendere Versuche nötig; der Unterschied scheint jedoch (bei der benutzten Unterteilung des Bündels) wenigstens von der Größenordnung 5—10 Proz. zu sein.

**Versuch 7.** — *Demonstrationsversuch.*

Die gefundene Differenz der Wärmeleitfähigkeiten war so erheblich, daß es der Mühe wert erschien, zu versuchen, ob sie nicht sogar ohne Thermoelement und Galvanometer zu demonstrieren sei, wie bei einem heterogenen Leiter in Versuch 3.

Zu diesem Zwecke wurden Apparate zusammengesetzt in naher Übereinstimmung mit demjenigen von Versuch 6, nur waren (Fig. 8) die beiden Kalorimeter durch Kupferstäbe $B$, $B'$ ($4 \times 115$ mm) ersetzt. Diese waren wie in Versuch 3 mit dem als Temperaturindex benutzten Kupfer-Mercuri-Jodid

($Cu_2HgJ_4$) überzogen, welches bei $+71°$ C einen Umwandlungspunkt besitzt, wo die Farbe von Hellrot zu Dunkelbraun übergeht.

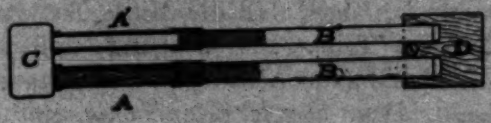



Fig. 8.

Das Bündel *A* bestand aus 13 58 mm langen Abschnitten des Kabels; der Zylinder (Länge 58,8 mm) hatte einen äußeren Durchmesser von ca. 2,95 mm, oder war ein Hohlzylinder (*A'*) vom äußeren Durchmesser (4,5 mm) und demselben Querschnitt wie *A*. Als Handgriff bei der Demonstration diente ein Holzstück *D*.[1]) An dem aufs sorgfältigste ausgeführten Apparat waren *A* und *A'* mit dem Kupferklotz *C* mit Silberlot verlötet.

Mit solchen Demonstrationsapparaten wurde (bei verschiedenen Ausführungen) jedesmal eine *deutliche Verschiebung der 71°-Isotherme zugunsten des Zylinders* beobachtet; die Verschiebung — welche also angab, daß dem Bündel geringere thermische Leitfähigkeit zukam — betrug bei verschiedenen Ausführungen 6—12 mm.

Die Ausführung war aber in keinem Falle bezüglich der genauen Abgleichung der elektrischen Widerstände usw. so präzis wie bei dem (nachher ausgeführten) Versuche 6, so daß für die Sicherheit des Resultates Versuch 7 nichts Neues ergibt. Nur für Demonstrationszwecke erschien dieser Versuch von gewissem Werte.

**Versuch 8.** — *Dünnste Platinfolie.*

*Aufgabe.* — Wie wenig verschieden die in dem vorigen Versuche 6 (u. a.) benutzten Kupferproben sein konnten, wäre es doch von Interesse, wenn möglich, beiderseits genau *identisches Metall* zu vergleichen, *mit und ohne Isolation.*

Gleichzeitig werden wir im folgenden Versuche die Möglichkeit finden, einem recht wesentlichen Punkte nachzuforschen.

---

1) Nicht sehr zu empfehlen, weil die Zinnlötung zwischen *A* und *B'* gefährdet wird.

Wenn unserer Auffassung gemäß die erhöhte Leitfähigkeit eines homogenen Zylinders auf elektrische Ströme (nebst Thomsoneffekt) zurückzuführen ist, dann müssen diese Ströme dadurch zustande kommen, daß die Mitte (notwendig) heißer ist als die äußeren Teile. Das bedeutet, daß jene Ströme überwiegend in radial (zur Achse parallel) gelegenen Ebenen verlaufen müssen. *Dann aber ist es nur nötig, eine Unterteilung des Metalles in radieller Richtung vorzunehmen, um die Wärmeleitfähigkeit merkbar herabzusetzen.*

Wir gelangen somit zu folgendem *Versuchsprinzip*: es werden zwei identische, lange und möglichst dünne Metallfolien in Spiralen aufgewickelt: die eine mit einer dünnen, elektrisch isolierenden Schicht, die andere mit bestmöglichem Kontakt zwischen den einzelnen Windungen.

*Anordnung.* — a) Herstellung der Platinkörper. Zu diesem Versuche wurde dünnste Platinfolie von der Dicke von ca. 0,01 mm verwendet, wie solche von W. C. Heraeus, Hanau a. M., für Bewickelung von Widerstandsöfen geliefert wird.

Es wurden zwei Platinstreifen von der Länge 1000 mm und der Breite 25 mm abgeschnitten; Gewicht pro Stück 3,889 g (bei einem spezifischen Gewichte 21,4 entspricht dies einer Dicke von 0,0073 mm). Beide wurden sorgfältig ausgeglüht. Der eine Streifen *I* wurde flachliegend durch ein Sieb hindurch mit feinstem Glimmer (Muskovit) bestäubt, so daß eine gleichmäßig dünne Schicht entstand. Die Menge davon betrug 0,158 g; bestimmt wurde dies dadurch, daß unmittelbar längs dem Platinstreifen ein genau ebenso großer Papierstreifen gelegt wurde; nach der Bestäubung wurde der daraufgefallene Anteil gesammelt und gewogen.

Es wurde nun der Platinstreifen auf einem eben abgedrehten Griffel (Durchmesser 5 mm) vorsichtig aufgewunden. Es entstand dadurch eine glimmerisolierte, zylindrische *Spirale* vom äußeren Durchmesser 10 mm (zum Schutze zunächst mit Asbestpapier umwickelt).

Der Platinstreifen *II* wurde auf einem glatten Messingdorn vom Durchmesser 9,50 mm möglichst dicht aufgewunden. Der äußere Durchmesser war sehr annähernd 10 mm (dies entspricht 32,5 Windungen mit einer Dicke von 0,0077 mm, was mit der gravimetrisch gefundenen Dicke 0,0073 gut übereinstimmt).

Die schwierigste Aufgabe war nun, die (ziemlich lose) Spirale (*I*) mit ganz ebenen, zur Lötung geeigneten Endflächen zu versehen. Zu diesem Zwecke wurde sie (wie in der botanischen Mikrotechnik!) in geschmolzenem Paraffin (Ozokerit, Schmelzpunkt 75—80°) untergetaucht und damit gefüllt. Sie wurde dann in einem kurzen Metallrohre festgegossen, die ein sicheres Befestigen im Drehstuhl gewährte. Es bestand nunmehr keine Schwierigkeit, die Spirale beiderseitig mit einem gut geschärften Drehstahl abzudrehen, bis ganz ebene Endflächen entstanden. Der Abstand zwischen den somit streng parallelen Endflächen der Spirale betrug dann 24,13 mm.

Zu derselben Länge wurde dann der Zylinder (*II*) abgedreht (ebenso durch Paraffin geschützt.)

Das Paraffin wurde dann durch vorsichtiges Schmelzen entfernt. Schließlich wurde die *innere Oberfläche* des Zylinders mit derselben (im Verhältnis 24,13 : 25 reduzierten) Glimmermenge überzogen (mit Wasser und einer Spur Wasserglas ausgeführt). Nach dem Trocknen waren die Massen der Spirale und des Zylinders auf weniger als 1 cg gleich.

b) Kalorimeter. Spirale (*A*) und Zylinder (*A'*) (Fig. 9) wurden mit Silberlot einerseits an zwei identische zylindrische Kupferkalorimeter *B*, *B'* festgelötet, deren Dimensionen (Durchmesser 15,75 mm, Höhe 5,70 mm) genügend waren, um eine erhebliche Wärmeausstrahlung zu ergeben. (Die Ausbohrungen der Kalorimeter waren 2 × 13 mm; die behufs Widerstandsbestimmung vorgesehenen Zuleitungen [zu *D*, *D'*, *E*, *E'*] waren mit kleinen Kupferschrauben befestigt; Gewicht der fertiggestellten Kalorimeter, inkl. Schrauben, 9,756 g.) Andererseits wurden *A*, *A'* an einem rechteckigen Kupferblock *C* (71,5 × 14,5 × 14,5 mm) festgelötet (Abstand der Mittellinien 22 mm).

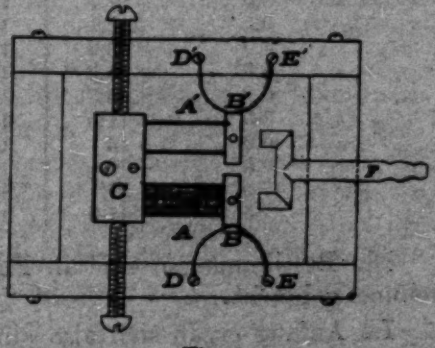



Fig. 9.

Befestigung und übrige Einzelheiten wie bei Versuch 6 (Fig. 6).

Die Erhitzung geschah, streng zentral, mit derselben kleinen Flamme wie in jenem Versuch.

c) **Elektrische Leitfähigkeit.** Nach der Lötung wurden bei Zimmertemperatur folgende elektrische Widerstände beobachtet:

$$\text{Spirale } 4{,}88 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm},$$
$$\text{Zylinder } 4{,}52 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}.$$

Der Zylinder besaß also einen entschieden (ca. 4,2 Proz.) höheren Widerstand als die Spirale.[1])

*Beobachtungen.* — In folgender Tab. 8 bedeutet $t$ die nach dem Beginn der Erhitzung verflossene Zeit in Minuten und $u$ der zugehörige Ausschlag des Galvanometers in Skalenteile: + bedeutet, daß die Temperatur in dem mit dem Zylinder verbundenen Kalorimeter die höhere ist.

Tabelle 8.

**Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit für Platin.**

| $t$ | $u$ | $t$ | $u$ |
|---|---|---|---|
| 0,5 | − 1 | 8,0 | +17 |
| 1,0 | 0 | 8,5 | +21 |
| 1,5 | 0 | 9,0 | +22 |
| 2,0 | − 1 | 9,5 | +25 |
| 2,5 | − 1,2 | 10,0 | +28,5 |
| 3,0 | + 1,0 | 10,5 | +31 |
| 3,5 | + 2,1 | 11,0 | +36,5 |
| 4,0 | + 3,3 | 11,5 | +37 |
| 4,5 | + 5,0 | 12,0 | +38 |
| 5,0 | + 6,8 | 12,5 | +35 |
| 5,5 | +11,5 | 13,0 | +35 |
| 6,0 | +15 | 14,0 | +35,5 |
| 6,5 | +16 | 15,0 | +37 |
| 7,0 | +17 | 16,0 | +39 |
| 7,5 | +17,5 | 17,0 | +37 |

Die Bestimmungen sind in Fig. 10 zur graphischen Darstellung gebracht.

Im Anfang ergab sich also ein schwacher negativer Ausschlag $u$; nach 3 Min. ist $u$ schon positiv und nimmt während der folgenden Zeit kräftig zu, so daß schließlich ein nahezu stationärer *Ausschlag von ca. 38 Skalenteilen beobachtet wurde*,

1) Der Hauptgrund zu dieser Differenz liegt wahrscheinlich im verschiedenen Verhalten bei dem Silberlöten.

*und zwar derjenigen Richtung, die einer höheren thermischen Leitfähigkeit des Zylinders entspricht.*

Die vorhandenen Unregelmäßigkeiten hängen von Luftströmungen ab.

Eine wiederholte Beobachtungsreihe bestätigte die frühere in zufriedenstellender Weise (schließlicher Ausschlag ca. 42).

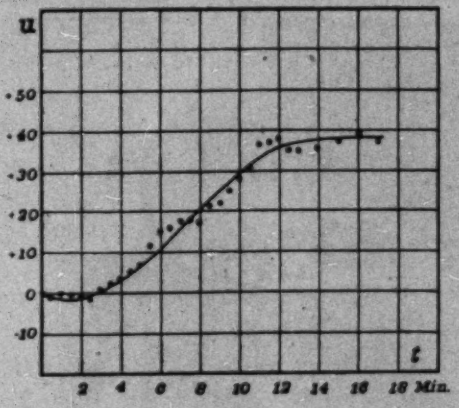



Fig. 10.

Zwei später wiederholte Reihen ergaben zwar ebenso im großen und ganzen denselben Verlauf; der Höchstwert wurde aber bedeutend geringer (bis ca. 25). Vermutlich hängt diese Abnahme von einer verschlechterten Isolation ab; denn in der Tat zeigte sich bei einer eingreifenden Untersuchung der Oberflächenschicht, daß die einzelnen Windungen teilweise miteinander in gutem Kontakte standen.

Die Darstellung eines neuen Apparates mit sicherer Isolation konnte wegen Materialmangels leider nicht erfolgen.

*Resultat.* — Aus diesem Versuche scheint jedoch als sicher hervorzugehen, daß *dem Zylinder* (d. h. der unisolierten Spirale) *eine beträchtlich höhere thermische Leitfähigkeit zukommt als der* (*isolierten*) *Spirale.* Da der Zylinder elektrisch 4,2 Proz. besser leitet, ist der Unterschied auf wenigstens 5—10 Proz. schätzungsweise anzunehmen.

Dies bestätigt also für Platinfolie das in Versuch 6 für ein Kupferbündel festgestellte Resultat: *isolierte Unterteilung des Metalles vermindert die Wärmeleitfähigkeit.*

*Schlußbemerkung.* — Wir dürfen also die Richtigkeit unserer theoretischen Erwartungen betreffend der Wärmeleitung als erwiesen betrachten können.

**III. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effektes direkt beweisen. 1. Feste Metalle und Legierungen.**

Von dem somit gewonnenen *indirekten Beweise* für die Existenz der vermuteten Thermoströme wollen wir nun zu ihrem *direkten Nachweise* übergehen.

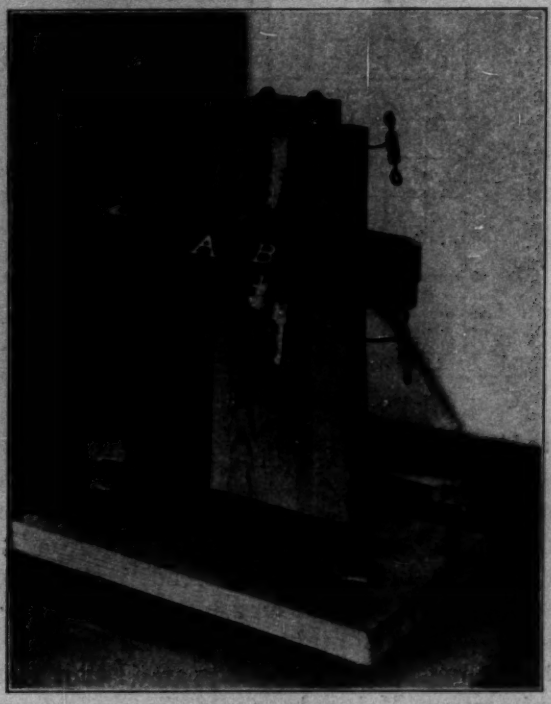


Fig. 11.

Orientiert wurden dabei die Versuche nach den beiden Hauptmethoden, die für galvanometrische Strommessung benutzt werden, namentlich: a) der stromdurchflossene Leiter wird leicht drehbar in einem Magnetfelde aufgehängt (Drehspulgalvanometer; Radiomikrometer!); b) der stromdurchflossene Leiter wirkt in fester Stellung auf eine leichtbewegliche Magnetnadel ein (Nadelgalvanometer usw.).

**Versuch 9.** — *Thermoelektrische Drehung in einem festen Magnetfelde.*

*Aufgabe.* — In einem festen horizontalen Magnetfelde ist ein dünner, flacher Leiter parallel zur Feldrichtung aufzu-

hängen; nachzuweisen ist, daß bei *asymmetrischer Erhitzung* im Leiter Thermoströme, welche eine Drehung verursachen, zustande kommen.

*Anordnung.* — Der zuerst benutzte Apparat ist in Fig. 11 abgebildet. $AB$ ist das (8 mm weite) Interferrikum zwischen zwei horizontal befestigten, permanenten Hufeisenmagneten (Durchschnitt $8 \times 19$ mm); bei $C$ ist eine Zwischenlage aus weichem Eisen. Eine ins Interferrikum hineingebrachte kleine Magnetnadel wendet das Nordende nach links.

Das mittelst des in vertikaler und horizontaler Richtung verstellbaren Stabes $D$ (Torsionsknopf) an einem Quarzfaden aufgehängte, leitende System besteht aus 0,08 mm starkem Kupferblech (Kahlbaum) und ist in Fig. 12 näher verdeutlicht. $a, a'$ sind zwei (im großen) rektanguläre Platten $22 \times 6 \times 0{,}08$ mm), die in der Mitte oben und unten ein wenig (in vertikaler Richtung) aufgeschnitten sind. Die rechtsstehenden halben Ober- bzw. Unterkanten sind (mittels sehr wenig Weichlot) mit den runden Scheiben $b, b'$ (Durchmesser 6,4 mm) metallisch verbunden. Die linken Hälften sind dagegen mit $b, b'$ nicht in Berührung. Ein durch in $b, b'$ vorhandene zentrale Löcher gehender Glasstab $c, c'$ (Durchmesser 0,8 mm, Länge ca. 50 mm) ist oben zu einem Häkchen umgebogen und trägt unten einen Spiegel $d$ ($7 \times 8 \times 0{,}6$ mm). Das Gesamtgewicht des beweglichen Systemes war 0,39 g.

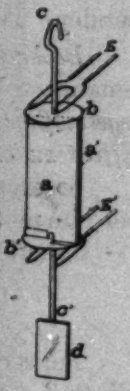


Fig. 12.

Um die obere oder untere Scheibe $b, b'$ (beide sind geschwärzt) erhitzen zu können, sind die Hitzdrähte $E, E'$ (Figg. 11 u. 12) in leicht veränderlicher Lage angebracht (Chromnickeldraht 0,25 mm, in zwei symmetrischen Schleifen gebogen; Bleisammlerspannung 10 Volt).

Wenn nun z. B. die obere Scheibe durch die Strahlung von $E$ erhitzt wird, so muß eine unsymmetrische Temperaturverteilung in den sonst symmetrischen Platten $a, a'$ zustande kommen, und demnach auch — wenn unsere Erwartungen richtig sind — in jeder Platte eine Thermoströmung, *welche so gerichtet ist, daß sie durch Thomsoneffekt den Wärmeausgleich der Platte zu erleichtern bestrebt ist.*

Bei einer Anzahl vorbereitender Versuche machten sich

die von Hitzdraht $E$ oder $E'$ verursachten Luftströmungen in störender Weise bemerkbar. Diese wurden jedoch dadurch unschädlich gemacht, daß die Länge des Hitzdrahtes recht klein (ca. 15 mm zwischen den Kupferzuführungen) und die Stromstärke verhältnismäßig gering (im allgemeinen 1 Amp.) genommen wurde, wozu noch die Lage des Hitzdrahtes in bezug auf den Quarzfaden möglichst symmetrisch einzujustieren war (sonst entstehen beim Stromschließen Induktionsstöße, die allerdings einen dauernden Ausschlag nicht verursachen können!). Der dem Hitzdraht am nächsten verbundene Pol der Batterie wurde geerdet.

*Beobachtungen.* — Nach Innehalten (hauptsächlich) der genannten Vorsichtsmaßregeln wurden *durchaus reproduzierbare, regelmäßige Ausschläge erhalten, wie von dem angenommenen Effekt zu erwarten.*

So ergaben sich z. B. (bei einem Hitzstrom von 1,3 Amp.) bei einem Skalenabstand von ca. 110 cm folgende Ausschläge (− bedeutet eine Drehung mit der Sonne):

+20 mm, wenn oben (bei $E$) erhitzt wurde,
−21 „ , „ unten (bei $E'$) „ „ .

Polwechseln bei dem Hitzstrome hatte keinen merkbaren Einfluß.

*Ergebnis.* — Aus diesen ersten direkten Versuchen (vom 24. und 25. Oktober 1916) wurde *auf die tatsächliche Existenz des vermuteten Effektes geschlossen.*[1])

**Versuch 10.** — *Hauptbestimmungen im Felde eines Elektromagneten.*

*Aufgabe.* — Der schwierigste Einwand, welcher gegen Versuch 9 gemacht werden konnte, war m. E., daß die Ausschläge etwa durch eine *Schraubenwirkung* (*Propellerwirkung*) der beim Erhitzen aufsteigenden Luftströme entstehen könnten. Um diesem vorzubeugen, wurden die runden, leicht eben zu erhaltenden Scheiben ($b\,b'$ Fig. 12) sorgfältig in der horizontalen Drehungsebene angebracht, was jedoch diesen Fehler nicht mit Notwendigkeit ausschließen konnte.

1) Auch seine Richtung war die als die wahrscheinlichste erwartete: der Strom geht im größten Temperaturgefälle (vertikal, rechts) von Warm zu Kalt, was bei dem positiven Thomsoneffekte des Kupfers einen thermoelektrischen Wärmetransport *auf kürzestem Wege* bedeutet.

Auch war es von Wichtigkeit, feststellen zu können, ob die erhaltenen Ausschläge mit der Richtung des Feldes umkehren usw., was bei einer eventuellen elektrostatischen Fehlerquelle ausgeschlossen wäre.

Dazu sind noch verschiedene Metalle zu untersuchen, die in bezug auf den Thomsoneffekt charakteristisch sind.

Fig. 13.

*Anordnung.* — Das variable Magnetfeld wurde mit einem Elektromagnet von M. Th. Edelmann (für den kleineren Saitengalvanometer speziell eingerichtet) erhalten (Fig. 13) (Breite des Interferrikums 10 mm).

Die Aufhängung des beweglichen Systems geschah mittels eines besonders geformten Holzstückes *A*, an einem mit Torsionskopf versehenen Messingstiel *B*.

Als Hitzquelle bewährten sich am besten kurze Chromnickeldrähte, mit Sorgfalt in der symmetrischen Form (Fig. 15, *d*, p. 39) gebogen. Der Hitzkörper soll so wenig ausgedehnt

sein wie nur möglich (damit die in Luft unvermeidlichen Strömungen sehr schwach werden); muß außerdem geringe Wärmekapazität besitzen (um schnell konstante Ausschläge zu ergeben).

Die beiden Hitzquellen $C\,C'$ (Fig. 13) waren durch besondere Halter so angebracht, daß ein genaues Einjustieren in jeder Richtung ermöglicht war; auch konnte $C\,C'$ ohne gegenseitige Verstellung herausgeschoben werden. Der freie Abstand zwischen Hitzquelle und Endfläche des beweglichen Systems war (knapp) 2 mm.

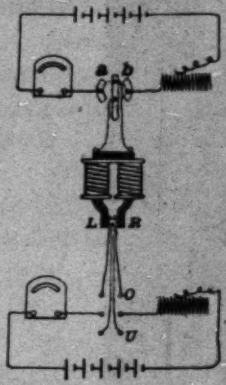


Fig. 14.

Gegen Luftströmungen schützte ein in der Figur nicht abgebildeter Glaskasten.

Das Schaltungsschema ist aus Fig. 14 ersichtlich und ohne weiteres verständlich. Als Stromquellen wurden (in den nachher angegebenen Reihen) zwei getrennte Bleisammlerbatterien von 10 Volt benutzt. Die Strommessungen geschahen mit zwei Präzisionsmilliamperemetern von Siemens & Halske.

Die Ausschläge wurden an einer von der Drehungsachse 1180 mm entfernten, durchsichtigen Millimeterskala objektiv beobachtet (Nernstlampe). Vergrößerte Ablesungszahl bedeutet eine Drehung des Spiegels *gegen* diejenige der Sonne.

Unter a) wird im folgenden diejenige Richtung des Magnetisierungsstromes bezeichnet, welche veranlaßt, daß das *Nordende* einer ins Interferrikum hineingebrachten Magnetnadel sich nach rechts ($R$) einstellt. Unter b) die umgekehrte Richtung des Magnetisierungsstromes; Nordende wie im vorigen Versuche nach links.

### *Ausgeführte Beobachtungsreihen.*

#### a) Studien insbesondere der Schraubenwirkung.

*Spezielle Aufgabe.* — Um insbesondere die als mögliche Fehlerquelle in Betracht kommende Schraubenwirkung der horizontalen Endflächen zu verfolgen, stellen wir an die Spitze folgende zwei Beobachtungsreihen (die nachträglich gemacht wurden).

*Anordnung.* — Das aufgehängte metallische System bestand aus 0,04 mm dünnem Platinblech (ohne jede Spur von Lötmetall). Zwei Streifen wurden wie in Fig. 15, *a* zugeschnitten; die Halbkreise wurden senkrecht umgebogen. Zwei (spiegelbildliche!) solche Streifen wurden, mit dünnem Glimmer voneinander isoliert, mit 0,4 mm dicken Glasstäbchen zusammen befestigt, so daß das in Fig. 15, *b*—*d* ersichtliche System entstand (Gewicht, mit Spiegel, 0,34 g).

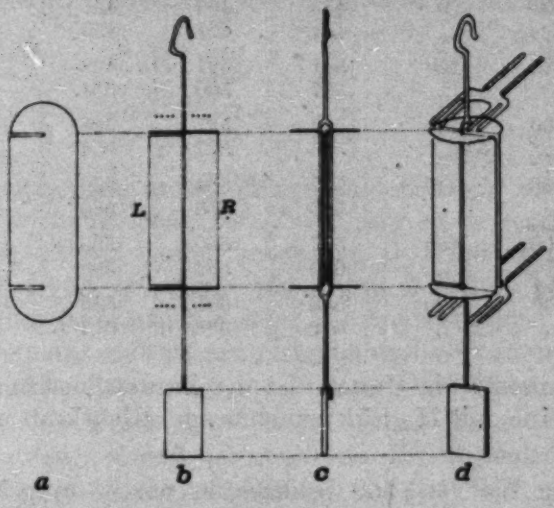



Fig. 15.

Die horizontalen (zusammengesetzten) Teile, welche zur Wärmeaufnahme bestimmt sind (geschwärzt!), waren zunächst ein wenig schiefgebogen (um deutliche Schraubenwirkung hervortreten zu lassen).

*Beobachtung und Diskussion.* — $i_{magn.}$ bzw. $H$ sind magnetisierender Strom bzw. Feldstärke; $a$ Ausschlag (Differenz zwischen den Einstellungen „Erhitzung unten" und „Erhitzung oben").

Aus den ersten Beobachtungen in Tab. 9 ersehen wir, daß die Schraubenwirkung in diesem Falle eine recht bedeutende für $H = 0$ war; dabei war die Richtkraft (des Quarzfadens) eine geringe.

Aus den darauffolgenden Beobachtungen geht indessen hervor, daß diese Wirkung bei zunehmender Feldstärke immer

## Tabelle 9.

**Einfluß der Schraubenwirkung.**

System aus Pt. Stellung: „Hitzstellen" rechts (wie in Fig. 15b).
Quarzdraht: 27 mm; 0,010 mm.
Hitzstrom: 1,0 Amp.

| $i_{magn.}$ Amp. | $H$ Gauss | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ oben | $a$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| a 0,00 | 0 | 453 | 406 | 451 | −46 |
| b „ | „ | 451 | 401 | 450 | −49 |
| a 0,40 | 250 | 501 | 497 | 498 | − 2,5 |
| b „ | „ | 537 | 500 | 534 | −35,5 |
| a 0,60 | 500 | 529 | 537 | 528 | + 8,5 |
| b „ | „ | 566 | 537 | 564 | −28 |
| a 0,80 | 740 | 550 | 564 | 550 | +14 |
| b „ | „ | 586 | 565 | 586 | −21 |
| a 1,00 | 980 | 567 | 580 | 565 | +14 |
| b „ | „ | 600 | 582 | 598 | −17 |
| a 1,40 | 1400 | 586 | 601 | 585 | +15,5 |
| b „ | „ | 612 | 598 | 612 | −14 |

mehr abnimmt; die Ursache ist der Paramagnetismus des Pt, welcher eine mit $H$ stark zunehmende Richtkraft resultieren läßt.

Schon bei $H = 500$ beobachten wir — ungeachtet der bei $H = 0$ starken Schraubenwirkung — bei der Feldrichtung a einen positiven Ausschlag (+8,5). Die absolute Größe des positiven Ausschlages nimmt immer zu (diejenige des negativen Ausschlages immer ab), bis etwa in der Nähe von $H = 1000$ beide Ausschläge nahezu symmetrisch erfolgen.

Hieraus läßt sich schließen, daß der *Schraubenwirkung, auch wenn sie* (absichtlich) *eine erhebliche ist*, einen bei zunehmendem $H$ immer abnehmenden Einfluß zukommt. Daß sie als merkliche Fehlerquelle bei den folgenden, eigentlichen Beobachtungen nicht zu befürchten ist, wird noch von folgenden Beobachtungen bewiesen.

Sie wurden unter genau denselben Bedingungen erhalten wie diejenigen der Tab. 9; nur wurde zuerst das bewegliche System herausgenommen und durch vorsichtiges Biegen die Endflächen so gut wie möglich als zur Drehungsrichtung senkrechte Ebene justiert.

Nach diesem Annähern an die beabsichtigte geometrische Form wurden folgende Beobachtungen gewonnen.

Tabelle 10.

Schraubenwirkung eliminiert.

| $i$ magn. Amp. | $H$ Gauss | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ oben | $a$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| a 0,00 | 0 | 478 | 481 | 480 | + 2 |
| b „ | „ | 485 | 487 | 485 | + 2 |
| a 0,40 | 250 | 510 | 527 | 510 | +17 |
| b „ | „ | 544 | 525 | 540 | −17 |
| a 0,80 | 740 | 547 | 568 | 547 | +21 |
| b „ | „ | 574 | 562 | 575 | −12,5 |

Wir entnehmen diesen Ziffern, daß nunmehr die fragliche Schraubenwirkung schon bei $H = 0$ sehr stark herabgedrückt worden ist. Auch wurden schon bei $H = 250$ symmetrische Ausschläge ($\pm 17$) erhalten. (Es ist als Zufall zu bezeichnen, daß dieselben ganz gleich waren; bei dem benutzten Apparate — mit einem nur unbequem zu handhabenden Torsionsknopf — war eine solche Symmetrie nur schwierig zu erreichen.)

*Vorläufiges Ergebnis.* — Nachdem auf diese Weise festgestellt worden ist, daß der erwartete Effekt deutlich zu beobachten ist auch in vollständiger Abwesenheit von jedem (fremden) Lötmetall, wird zur ursprünglichen Form des beweglichen Systems (Fig. 12) zurückgekehrt, da dieselbe viel leichter geometrisch genau und deshalb mit geringerer Schraubenwirkung darzustellen ist.

### b) Beobachtungen an Kupfer.

*Beobachtungen.* — Zuerst folgen die an *Kupfer* angestellten Beobachtungen. (Vgl. Tab. 11.)

*Allgemeine Diskussion.* — Aus Tab. 11 — teilweise schon aus den vorhergehenden — geht folgendes hervor:

1. Auch mit dem neuen Apparat tritt der Effekt sehr deutlich hervor. — Sowohl Richtung wie Größenordnung stimmen mit Versuch 9 gut überein.

2. Die durchaus notwendige Forderung, daß die erhaltenen Ausschläge mit der Richtung des Feldes umkehren, ist tatsächlich erfüllt.

Tabelle 11a.

Kupfer Kahlbaum, 0,08 mm Blech (Gewicht des Systems 0,39 g). Hitzstelle rechts. Quarzdraht ca. 17 mm; Dicke 0,022 mm.

| $H$ Gauss | Hitzstrom Amp. | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ oben mm | $\frac{1}{2}(a_a - a_b)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| a 0 | 1,0 | 530 | 537 | 531 + 6,5 | + 0,3 |
| b „ | „ | 531 | 537 | 531 + 6,0 | |
| a 250 | „ | 504,5 | 523,5 | 505,5 +18,5 | +12 |
| b „ | „ | 529 | 522 | 529 − 7 | |
| a 500 | „ | 498 | 520,5 | 499 +22 | +16 |
| b „ | „ | 529,5 | 519 | 529 −10 | |
| a 980 | „ | 495 | 523,5 | 496 +28 | +21 |
| b „ | „ | 524 | 509 | 524 −15 | |
| a 1400 | „ | 492 | 524 | 493 +31,5 | +25 |
| b „ | „ | 523 | 505 | 523 −18 | |
| a 1400 | 1,2 | 486 | 530 | 487 +43,5 | +35 |
| b „ | „ | 524,5 | 497 | 523,5 −27 | |

Tabelle 11b.

Hitzstelle links. Sonst unverändert.

| $H$ Gauss | Hitzstrom Amp. | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ oben mm | $\frac{1}{2}(a_a - a_b)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| a 0 | 1,0 | 608 | 610 | 608 + 2 | ± 0 |
| b „ | „ | 608,5 | 610,5 | 608,5 + 2 | |
| a 250 | „ | 595,5 | 588 | 595 − 7 | −10,5 |
| b „ | „ | 581,5 | 596 | 582 +14 | |
| a 1400 | „ | 583 | 568 | 583 −15 | −22,5 |
| b „ | „ | 555 | 585 | 555 +30 | |

In der letzten Spalte sind die Mittelwerte der Ausschläge bei Feldrichtungen a und b angegeben.

3. Ebenso ist die Forderung erfüllt, daß die Ausschläge ihr Zeichen wechseln, wenn die Hitzstellen des Systems von rechts (wie sonst immer) nach links (wie in Tab. 11 b) verlegt werden (Spiegel um 180° gedreht!).

4. Die Ausschläge bei $H = 0$ sind, in Vergleich mit den übrigen, recht klein (+6, +2); die Schraubenwirkung ist bei höheren Feldern (wo die Direktionskraft wegen des Paramagnetismus des benutzten Cu stark wächst) zu vernachlässigen.

Daß diese Nullausschläge (6 bzw. 2) voneinander etwas abweichen, dürfte weniger auf einer stattgefundenen Deformation der Endbleche beruhen als darauf, daß die Lage des Systems in bezug auf Hitzdrähte und Polschuhe nicht identisch sein konnte.

5. Die Größe der Ausschläge nimmt mit der Feldstärke zu — wie im allgemeinen zu erwarten ist.

6. Die Größe der Ausschläge nimmt mit der Stärke des Hitzstromes zu, was durch die Beobachtungen mit dem Hitzstrom 1,2 Amp. exemplifiziert wird (Tab. 11 a).

Die regelmäßig verwendete Hitzstromstärke 1,0 Amp. wurde so gewählt, daß von einem Glühen der Hitzdrähte nicht die Rede war. Erst bei 1,2 Amp. konnte nach einigem Verweilen im ganz verdunkelten Zimmer ein schwaches Glühen wahrgenommen werden.

*Fehlerquellen.* — Hinzugefügt sei noch, daß die in den Tabellen ersichtliche Unsymmetrie der Ausschläge — die von mehreren, in einer neuen Apparatanordnung nur schwierig genau zu kontrollierenden Umständen abhängt — in erster Linie zurückzuführen ist auf folgende zwei Punkte:

A. Die ursprüngliche Nullage des Systems stimmte mit der Nullage in einem gegebenen Felde nicht genau überein.

B. Die Feldrichtung selbst verlief nach Umkehren des Magnetisierungsstromes nicht mehr längs derselben Linie (Remanenzwirkung des Eisens); ein jedesmaliges Einjustieren der Nullage war nicht angebracht.

Diese beiden Umstände erklären genügend die im allgemeinen noch vorhandene Insymmetrie der Ausschläge.[1])

Aus dem angeführten Beobachtungsmaterial geht hervor, daß u. a. als Fehlerquellen ausgeschlossen sind: Luftströme („Schraubenwirkung"); elektrische Einwirkungen (solche würden von der Richtung des Magnetfeldes unabhängig sein); elektromagnetische (Induktions-) Einwirkung (kann bleibende Ausschläge nicht ergeben); eventuelles Ionaussenden der Hitzdrähte (wegen ihrer niedrigen Temperatur ausgeschlossen) usw.

1) Als eine gewisse Kontrolle streng symmetrischer Lage usw. kann der sonst beim Feldwechsel eintretende (allerdings schnell verschwindende) Induktionsstoß verwertet werden; um tadellos zu funktionieren, müssen die Apparatteile so einjustiert werden, daß der Induktionsstoß verschwindet, was nicht immer leicht durchzuführen ist.

*Hauptergebnis.* — Es muß deshalb m. E. als direkt festgestellt erachtet werden, daß, wie schon in Versuch 9 gefunden wurde, *der erwartete thermoelektrische Effekt tatsächlich besteht* und sogar kräftige Ausschläge ergibt.

### c) Beziehung zu den Thomsonkoeffizienten.

*Beobachtungen.* — Von besonderer Wichtigkeit war nun das Erforschen, in welcher Weise Zeichen und Größenordnung des neuen Effektes von dem Thomsonkoeffizienten $\sigma$ des betreffenden Metalles abhängt.

Als besonders charakteristisch wurde, außer Kupfer ($\sigma$ schwach positiv), das Metall Blei (nahezu $= 0$) und die Legierung Konstantan ($\sigma$ stark negativ) ausgewählt.

Die äußeren Dimensionen der hergestellten beweglichen Systeme waren genau wie bei Kupfer (Fig. 12). Der Quarzdraht war derselbe. Hitzstellen wie dort nach rechts.

### Tabelle 12.

**Blei Kahlbaum (zu 0,25 mm Blech ausgewalzt). Gewicht des Systems 0,77 g. Hitzstrom: 1,0 Amp.**

| $H$ Gauss | | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ oben | $a$ mm | $\frac{1}{2}(a_a - a_b)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a | 0 | 696 | 699 | 697 | +2,5 | ± 0 |
| b | „ | 698 | 701 | 699 | +2,5 | |
| a | 250 | 669 | 672 | 669 | +3 | +0,5 |
| b | „ | 665 | 667,5 | 666 | +2 | |
| a | 500 | 656 | 659 | 657 | +2,5 | +0,5 |
| b | „ | 651 | 652 | 650 | +1,5 | |
| a | 980 | 596 | 600 | 596 | +4 | ±0 |
| b | „ | 571 | 574 | 569 | +4 | |
| a | 1400 | 580 | 586 | 579 | +6,5 | +1,2 |
| b | „ | 566 | 569 | 564 | +4 | |
| a | 1600 | 565 | 569 | 563 | +5 | +1 |
| b | „ | 554 | 556,5 | 553 | +3 | |

Eine zweite Beobachtungsreihe für Blei ergab mit Tab. 12 sehr gute Übereinstimmung.

*Ergebnisse.* — Aus den in Tab. 12 angeführten Beobachtungen geht hervor, *daß für Blei ein meßbarer Effekt nicht oder doch kaum feststellbar war.*

Tabelle 18.

**Konstantanblech, 0,10 mm. Gewicht des Systems: 0,47 g. Hitzstrom: 1,0 Amp.**

| $H$ Gauss | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ oben | $a$ mm | $\frac{1}{2}(a_a - a_b)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| a 0 | 491 | 489 | 491 | − 2 | + 0,1 |
| b „ | 487,5 | 484 | 485 | − 2,2 | |
| a 250 | 431 | 395 | 433 | − 37 | − 46,5 |
| b „ | 431 | 487 | 430 | + 56 | |
| a 500 | 415 | 370 | 419 | − 47 | − 64 |
| b „ | 413 | 493 | 413 | + 80 | |
| a 980 | 400 | 345 | 402 | − 56 | − 80 |
| b „ | 395 | 499 | 395 | +104 | |
| a 1400 | 393 | 334 | 395 | − 60 | − 93 |
| b „ | 386 | 511 | 385 | +125,5 | |
| a 1600 | 391 | 326 | 393 | − 66 | −101 |
| b „ | 382 | 518 | 382 | +136 | |

Der gefundene schwach positive Effekt übersteigt die Größe der Messungsfehler nicht oder doch kaum.

*Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der Thomsoneffekt* — zu dem der neue Effekt sich verhalten dürfte wie etwa der Seebeckeffekt zum Peltiereffekt — *für Blei merklich gleich Null anzusetzen ist. Nach P. Cermak*[1]) *ist Blei sehr schwach positiv, was mit den vorliegenden Beobachtungen noch besser stimmt.* (Ausschläge derselben Richtung wie bei Cu!)

Aus den Beobachtungen der Tab. 18 geht hervor:

1. *Daß der Effekt für Konstantan sehr kräftig ist im Vergleich zu demjenigen des Kupfers.*

In der Tat ist der Unterschied noch viel größer, als es aus einem Vergleich zwischen den Tabb. 11a und 18 zunächst den Anschein hat. Die Magnetisierbarkeit des Konstantans übertrifft nämlich erheblich diejenige des Kupfers; daraus folgt, daß für jene Legierung die Direktionskraft — trotz unveränderter Fadenaufhängung — eine erheblich größere ist (wie aus es der überaus kurzen Schwingungszeit hervorging!).

1) P. Cermak, Diss. Gießen 1910, p. 12. — Positiver Thomsoneffekt für Pb schon früher von A. Battelli, Acad. d. Lincei 3. p. 212. 1887 gefunden.

Um diese hohe Direktionskraft ohne besondere Anordnungen herabzusetzen, wurde in dem schwachen Felde von

$$H = 160 \text{ Gauss}$$

das bewegliche System so aufgehängt, daß es nahezu in 90° gegen die Feldrichtung hing. Die durch die Erhitzung verursachten Ausschläge waren in diesem Falle in der a- bzw. b-Richtung des Feldes so bedeutend wie

| $H$ | $a$ mm |
|---|---|
| a 160 | + 182 |
| b 160 | − 240 |

Ein Teil dieser großen Ausschläge dürfte darauf beruhen, daß umgekehrt in dieser Lage der Paramagnetismus den Drehungswinkel vergrößert; es ist aber einleuchtend, daß es sich um ansehnliche Kräfte handelt.

Weiter geht daraus der wichtige Umstand hervor:

2. *Daß der Effekt in Konstantan das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie in Kupfer.*

*Dies steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der Tatsache* — welche von vornherein zum Herauswählen des Konstantans geführt hatte —, *daß der Thomsoneffekt für diese Legierung als ein negativer, und zwar sehr starker, gefunden worden ist.*

Stellen wir die betreffenden Thomsonkoeffizienten $\sigma$ und die z. B. für $H = 1400$ gefundenen Ausschläge noch der Übersichtlichkeit wegen zusammen, so erhalten wir[1]):

Tabelle 14.

**Beziehung zwischen Thomsoneffekt und dem neuen Effekt.**

| | Thomsonkoeffizienten $\sigma$ Mikrokal. pro Coulomb | Ausschläge des neuen Effektes bei $H = 1400$ Gauss mm |
|---|---|---|
| Kupfer . . . . | + 0,38 | + 25 |
| Blei . . . . . | + 0,043 | + 1,2 |
| Konstantan . . . | − 5,50 | − 93 |

1) Pb nach P. Cermak, l. c. p. 12; übrige Angaben nach K. Baedekers Zusammenstellung.

*Es besteht demgemäß eine auffallende Parallelität zwischen dem Thomsoneffekt und dem neuen Effekt.*[1])

**Versuch 11.** — *Thermoelektrischer Motor.*

*Aufgabe.* — Durch die Beobachtungsreihen des Versuches 10 ist die Existenz der fraglichen Thermoströme nach dem Prinzip der im festen Magnetfelde drehbaren, stromdurchflossenen Leiter erwiesen worden.

Zwar schienen mir kaum einige schwerwiegende Einwände zu erwarten sein; es wird doch von Interesse sein, dieselbe Tatsache auf eine abgeänderte Weise nachzuweisen, *bei der die möglichen Fehlerquellen dadurch stark herabgedrückt werden, daß durch den neuen Effekt eine kontinuierliche Rotation erhalten wird.*

*Anordnung.* — Eine Anzahl Metallamellen, die einer unsymmetrischen Erhitzung ausgesetzt werden können, sind in einem Magnetfelde um eine Spitze drehbar angebracht.

*Beschreibung des Apparates.* — 8 Streifen aus Kupfer Kahlbaum (Dicke 0,08 mm; Breite 8 mm; Höhe 31, bzw. 15 mm) $a_1$, $a_2$, ... $a_8$ (Fig. 16) sind an den (durch Drücken am Drehstuhl erhaltenen) aus demselben Material bestehenden Ringe $b$ und $b'$ angelötet (äußerer Durchmesser 50 mm). Der mit Boden versehene Ring $b$ wird von einem einseitig geschlossenen Glasrohre $c$ getragen, welches an einer Stahlspitze drehbar ist. $d$, $d'$ sind zwei kleine permanente Magnete (Hufeisenmagnete für Fernhörer), deren gleichnamige Pole in symmetrischer Lage beiderseits der Achse sich befinden ($N$ be-

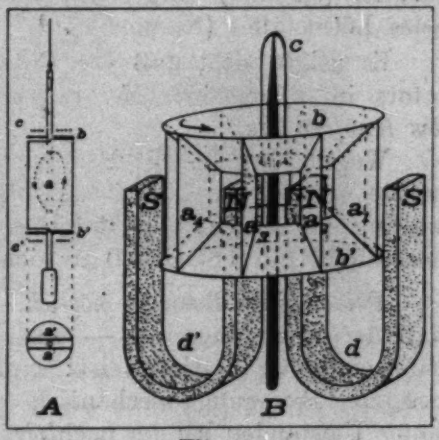



Fig. 16.

1) Die aus anderen Gesichtspunkten vorgenommenen, mit verschiedener Anordnung gewonnenen Bestimmungen der auf Pt sich beziehenden Tab. 9 sind weniger zum Vergleich geeignet; an und für sich würde man für Pt negatives Vorzeichen erwarten, da für reines Pt $\sigma < 0$ angegeben wird; indessen sind bekanntlich die thermoelektrischen Konstanten des Pt starken Schwankungen unterworfen.

deutet, daß das Nordende einer Magnetnadel nach dort herangezogen wird). — Das Rad hat streng radiale Symmetrie (d. h. keine Drehungsrichtung ist geometrisch bevorzugt). Zum Apparat gehören noch drei Stellschrauben sowie eine Schraube, welche zum Fixieren der Höhenlage der Spitze dient (vgl. Fig. 17).

### Beobachtungsresultat.

*Kupferrad.* — Wird nun *b* in der Nähe eines Magnets schwach erhitzt, z. B. mit einem Mikrobrenner oder durch die Strahlung eines ca. 1 cm entfernten Nernstbrenners (0,25 Amp.; die äußere Oberfläche von *b*, *b'* ist geschwärzt!), so *fängt das Rad an zu rotieren*, und zwar ist der Rotationssinn entgegengesetzt demjenigen der Sonne. Wird *b'* erhitzt, so setzt sich das Rad in die entgegengesetzte Rotationsbewegung.

*Konstantanrad.* — Ein analoges Rad wurde aus *Konstantanbändern* (0,1 mm) hergestellt, und zwar unter Vermeidung jedes Lötmetalles (Nietungen!).[1])

Es zeigte sich, daß der Rotationssinn des Konstantanrotors im allgemeinen *der entgegengesetzte war wie derjenige des Kupferrotors.*

Wegen des hohen Paramagnetismus des Konstantans mußte eine gewisse Kraft ausgeübt werden, um sie in Bewegung zu setzen; die Rotation des Konstantanrades war deshalb (bei nur 8 Streifen!) gar nicht so gut wie beim Kupferrad.

*Beiderseitige Rotation möglich.* — Es ist noch zu bemerken, daß der Bewegungssinn — auch beim Kupferrad — nicht ganz eindeutig bestimmt ist: wird dem Rotor die entgegengesetzte Bewegung mechanisch gegeben, so kann dieselbe unter Umständen bei der nachfolgenden Erhitzung beibehalten werden. (Dies ergibt eine gewisse, später zu besprechende Analogie.)

Die Rotationszeit des Kupferrades war im allgemeinen z. B. unter Benutzen einer kleinen Mikroflamme, 6—7 Sek. Am besten geht die Rotation, wenn die Hitzquelle etwas *vor*

1) Diese Arbeit — wie die Herstellung des Rotationsapparates überhaupt — ist vom Institutsmechaniker C. Artur Andersson mit großem Geschick ausgeführt worden.

dem Eintritt jeder Lamelle in dem angrenzenden Magnetfelde liegt.

*Nur ein Magnet erforderlich.* — Um das zur Aufhebung der Spitzenfriktion nötige Rotationsmoment herbeizuführen, war die ursprüngliche Absicht, beim in Fig. 16 gezeichneten Apparat zwei kleine Hitzquellen zu benutzen. Dies erwies sich aber keineswegs als nötig.

Eine Konsequenz davon ist, daß *der eine Magnet am besten zu entfernen ist*, da derselbe eine unnötige (speziell

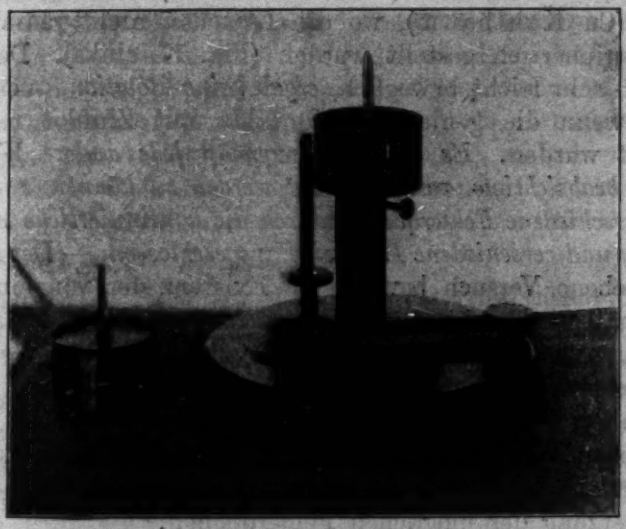


Fig. 17.

elektromagnetische) Bremsung hervorruft. In dieser einfacheren Form ist der Apparat in Fig. 17 photographisch abgebildet. Die Rotationszeit war dadurch zu 4—5 Sek. herabgedrückt.

*Einfluß des Temperaturgradienten.* — *Die Rotation setzt sich in stationärer Weise unbegrenzt fort*, geht aber im ersten Moment etwas rascher, weil der Temperaturgradient dann größer ist. Im stationären Bewegungszustande wird tatsächlich auch der nicht direkt erhitzte Ring erheblich erwärmt.

Wird ein ringförmiger Brenner oder ringsum erhitzter Metallring zur Erhitzung von *b* gebraucht, so wird die Rotationsgeschwindigkeit beträchtlich herabgesetzt. Dies stellt nur eine Konsequenz des Umstandes dar, daß der Temperatur-

gradient jeder ins Magnetfeld eintretenden Lamelle durch die größere Erhitzungsfläche herabgedrückt werden muß.

*Eventuelle Einwirkung angrenzender Lamelle.* — Die unerwartet kräftige Wirkung dieses neuen Rotationsapparates gab mir Veranlassung, dahinzustellen, ob als treibende Kraft tatsächlich nur die beabsichtigten geschlossenen Strombahnen in den 8 Lamellen wirksam sind, oder ob noch etwa mit einer Elektrizitätsströmung in dem angrenzenden horizontalen Teile des Rotors zu rechnen ist. Um diese Frage zu entscheiden, verfertigte ich (Zusammennieten!) nachträglich einen Rotor (Cu Kahlbaum), wo die Lamellen nicht radial, sondern peripherisch gestellt wurden (Fig. 17, links). Derselbe, obgleich sehr leicht beweglich, *ergab keine Rotation*, auch dann nicht, wenn die genieteten Kontakte mit Zinnlot reichlich verlötet wurden. *Es scheint demgemäß jede andere Wirkung als die beabsichtigte, vernachlässigt werden zu können.*

*Verschiedene Fehlerquellen durch die kontinuierliche Arbeitsleistung und verschiedene Hitzweise ausgeschlossen.* — Der soeben beschriebene Versuch beweist die Existenz der von einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung im homogenen Metall herrührenden Thermoströme in grundsätzlich derselben Weise wie der vorige Versuch.

Außer der direkten Bestätigung jenes Versuches in abgeänderter Weise, ergibt der neue Versuch, besonders *durch die entstehende kontinuierliche Arbeitsleistung* eine erhebliche Herabsetzung der möglichen Fehlerquellen.

Jeder Gedanke an Luftströmungen, elektrische Ladungen usw. ist als Ursache der kontinuierlichen Rotation ausgeschlossen, insbesondere weil die Hitzquelle in mannigfaltiger Weise abgeändert werden kann, wie die angeführte radial — oder der Bewegung entgegen — gerichtete Mikroflamme, die Strahlung eines Nernstbrenners. Sehr ansprechend ist es, *als Hitzquelle ein durch eine Sammellinse erhaltenes Sonnenbild zu benutzen. Der neue Motor stellt dadurch eine äußerst einfache Sonnenmaschine dar.*[1])

Eine von der Temperaturänderung eventuell verursachte Änderung des Paramagnetismus des Kupfers als treibende

1) Ob praktisch verwendbar, muß die Zukunft lehren! Eine Hauptbedingung einer Sonnenmaschine mit geringerer Temperaturdifferenz arbeiten zu können, ist allerdings erfüllt.

Kraft anzunehmen, ist schon wegen der Reinheit des verwendeten Metalles (Cu Kahlbaum) wohl als ausgeschlossen zu bezeichnen.

Hinzugefügt sei noch, daß die Rotation des leichten Cu-Rotors (Gewicht 9,25 g) so gleichmäßig erfolgt, daß auf die Abwesenheit jeder nennenswerten *Inhomogenität* der Kupferlamelle zu schließen ist (es würde z. B. sehr gut eine gewisse Lamelle von den übrigen ihrer Wirkung nach abweichen können, was nicht der Fall ist).

Daß die geringen Lötfugen an sich nicht in nennenswerter Weise zur Rotation beitragen können, geht daraus hervor, daß beim Konstantanrotor jedes Lötmetall fehlte und daß derjenige mit peripherischen Lamellen keine Rotation ergab.

*Zusammenfassung.* — Die Tatsache, daß es möglich war, den neuen Effekt für einen kontinuierlich wirkenden Motor auszunutzen, ist wohl — wenn es sich um Existenzbeweise handelt — als eine recht überzeugende zu bezeichnen.

**Versuch 12.** — *Das Analogon des Seebeckapparates.*

*Aufgabe.* — Nachdem die Existenz der fraglichen Thermoströme in Versuch 10 und 11 nach dem Drehspulprinzip dargelegt worden ist, werden wir uns nunmehr dem Magnetnadelprinzip zuwenden.

Es soll zunächst im folgenden Versuche eine *große Stromstärke* angestrebt werden, um, wenn möglich — wie im vorigen Versuche — einen einfachen Demonstrationsapparat zu ermöglichen, und zwar in Analogie mit dem klassischen Demonstrationsapparat Seebecks.

Der Gedankengang, der zu diesem Apparate führte, war — ob richtig formuliert oder nicht — der folgende. Nach der Grundvorstellung, die zu dieser ganzen Arbeit geführt hat, entstehen in einem einseitig erwärmten, homogenen Metallstabe gewisse Thermoströme, die zur Wärmeleitfähigkeit einen beträchtlichen Beitrag liefern. Nun ist im Vorigen nachgewiesen worden, daß eine isolierte Unterteilung eines kupfernen Leiters auf 0,07 mm dicke Drähte vollständig ausreicht, um die Wärmeleitfähigkeit merkbar herabzusetzen. Demnach ist zu erwarten, daß sich solche feinverteilte Bündel thermoelektrisch anders verhalten als massives Metall. Kurz gesagt: es läßt sich vorhersehen, daß ein Kreis, der aus einem Bündel und einem homogenen Leiter desselben Materials besteht,

wenigstens bei größerem Temperaturgradienten, sich wie ein heterogener Thermokreis verhalten soll.

*Anordnung.* — Es wurde demgemäß ein Analogon des klassischen Demonstrationsapparates des Seebeckeffektes in folgender Weise hergestellt (Fig. 18): 12 Stücke (Länge 18 cm)

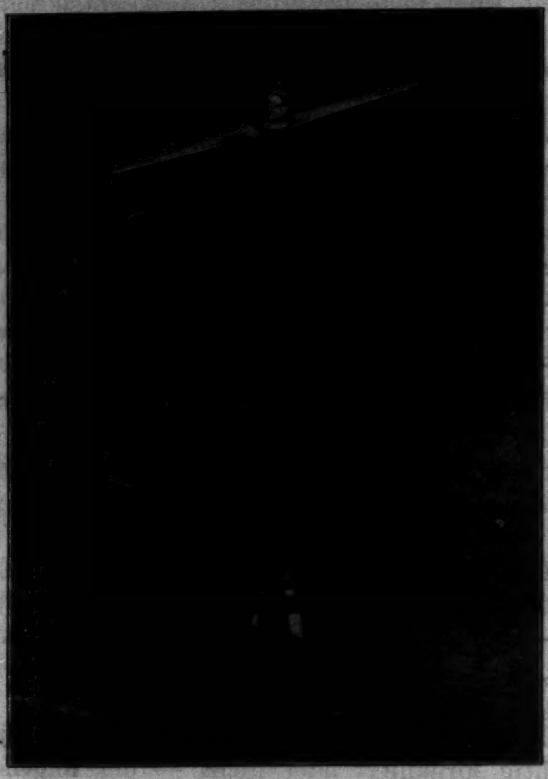


Fig. 18.

des oben erwähnten Kupferkabels wurden (unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen, welche bezweckten, die Isolation nicht zu beschädigen) an den Enden mit Silberlot verlötet; wurden dann mit einem massiven Kupferblech (120 × 20 × 1 mm) zusammengelötet und gebogen, so daß das Aussehen der Fig. 18 entstand. In diesem monometallischen Kreise wurde das astatische Nadelsystem des Seebeckapparates hineingebracht.

*Beobachtungen.* — Wenn die eine Lötstelle dieses Apparates mit einer kleinen Bunsenflamme schwach erhitzt wird, *so ent-*

*stehen Ausschläge, die leicht auf* 20—25° *zu bringen sind.* Dies entspricht einem Strom von ca. 0,10—0,15 Amp. (isolierte Drahtschlinge in ungefähr derselben Lage herumgeführt!).

Wenn ein millimeterbreiter, ca. 40 cm langer Streifen des Kupferbleches mit einem meterlangen Stück des Kabels zusammengelötet wurde, zeigte sich, daß die Erhitzung der Lötstelle auf +200—250° C eine äußerst geringe elektromotorische Kraft ergab; eine besondere Messung mit an das Kupferblech des Demonstrationsapparates angelegten Konstantandrähten ergab eine maximale Differenz seiner Lötstellen von ca. 200°.

Es scheint daraus hervorzugehen, daß ein Materialunterschied zwischen den Kupferproben nicht oder doch nur in untergeordnetem Grade für die beträchtlichen Ausschläge kann verantwortlich gemacht werden.

Die Stromrichtung ist eine solche, daß der Strom *gegen* die Richtung des größten Temperaturgefälles (im massiven Leiter also vom erhitzten Ende) geht.[1])

*Schlußfolgerung.* — Dieses Experiment ergibt also eine auffallend kräftige — wenn auch kaum ganz bündige — Bestätigung der Erwartungen. Es ist nun in genauerer Weise auszuführen.

**Versuch 13.** — *Thermoströme in einem Kreise aus zusammengelötetem identischen Material.*

*Aufgabe.* — Gegen den vorigen Versuch konnte, wie angeführt, der Einwand erhoben werden, daß das Kupfer in beiden Teilen des Kreises nicht identisch war. Es ist deshalb der Kreis in folgendem Versuche aus beiderseits identischem Material herzustellen.

Dies wurde in folgender Weise erreicht (Fig. 19).

*Anordnung.* — Der mit dem Bündel des vorigen Versuches analoge Teil $a\,b$ besteht aus einem Stück des Kabels, welcher, um einen höheren Temperaturgradienten bekommen zu können, nur zu 15 mm bemessen war. $b\,c$, $d\,a$ sind längere Abschnitte (je 30 cm) desselben Kabels. Bei $a$ und $b$ sind diese Abschnitte mit zwei zugespitzten Kupferstreifen $A$ bzw. $B$ (ca. $60 \times 10 \times 0{,}5$ mm) mit Silberlot sorgfältig verlötet. Die

1) Diese Stromrichtung hat sich in den zahlreichen späteren Experimenten immer bestätigt.

Enden *c* bzw. *d* sind mit einem empfindlichen, objektiv ablesbaren *Panzergalvanometer* niedrigen Widerstandes (von der Konstruktion und Ausführung des Verfassers) verbunden. Dabei entspricht (Skalenabstand 254 cm) 1 mm Ausschlag (streng symmetrisch!) eine Spannung von

$$5{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ Volt};$$

gleichzeitig ist der Widerstand 12,7 Ohm.

*Beobachtungen.* — Wird nun *A* mit einer untergestellten Mikroflamme erhitzt, während *B* als Luftkühlung dient, so beobachtet man am Galvanometer einen *außerordentlich kräftigen Ausschlag*. Wird *B* erhitzt, während *A* durch Luftkühlung eine niedrigere Temperatur besitzt, so bekommt man sehr annähernd den *entgegengesetzten Ausschlag*.

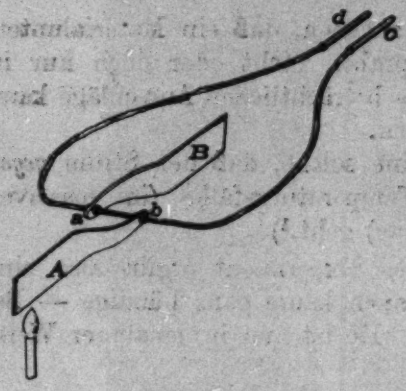



Fig. 19.

So erhielt ich z. B. mit einer 10 mm hohen Flamme, so unter das Ende *A* bzw. *B* geschoben, daß sich dazwischen ein freier Abstand von ca. 10 mm vorfand, folgende (nach ca. 2 Min. konstante) Ausschläge.

Tabelle 15.

Thermoströme in einem homogenen Kreise.

| Erhitzung bei | Ausschlag mm |
|---|---|
| A | + 130 |
| B | − 120 |
| A | + 128 |
| B | − 114 |

*Ergebnis.* — Die gewählte Anordnung ergibt also stromliefernde Thermospannungen. Die Richtung der Ausschläge entspricht folgender Regel:

Im Gebiete des starken Temperaturgefälles (zwischen *a* und *b*!) geht der entstehende positive Strom zur erhitzten

Seite oder, mit anderen Worten, es verhält sich so, als *ob der erhitzte Teil bei Cu Elektronen in Richtung des höchsten Temperaturgefälles abgibt.*[1])

**Versuch 14a.** — *Thermoströme in einem durchaus homogenen Kreise.*

*Aufgabe.* — Gegen den vorigen Versuch könnte man immer noch einwenden, daß das Vorhandensein des Lötmetalles das Resultat möglicherweise beeinträchtigen kann. Aus diesem Grunde führte ich einen Versuch mit durchaus homogenem Kreise auf folgende Weise aus.

*Anordnung.* — An der Mitte eines längeren Stückes des kupfernen Kabels *a b* (Fig. 20) wurde die seidene Umspinnung (auf ca. 3,5 cm) entfernt; die einzelnen Drähte wurden in der Mitte möglichst eben parallel gelegt. Unter Zwischenlage zweier dünner Glimmerscheiben *c c'* (0,03 mm) wurde rechts ein umgebogener Streifen *A* aus Kupferblech (35 × 3 × 1 mm) mit einer Parallelzange angedrückt; links, mit einem freien Abstand $d = 2$ mm, kam ein ebengleicher Streifen *B*. Das Ganze wurde an einem Asbestrahmen befestigt; die freien Enden *a*, *b* mit dem Panzergalvanometer verbunden.

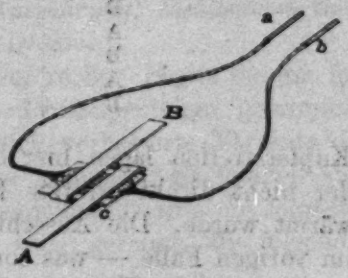


Fig. 20.

*Beobachtungen.* — Auch bei diesem Apparate rief die Erhitzung des einen Streifens mit einer Gasflamme sofort *sehr regelmäßige, bald stationäre Ausschläge* hervor, so regelmäßig, wie es die Erhitzung mit offener Flamme (ohne besonderer Führung) — die einer elektrischen Erhitzung entschieden vorzuziehen ist — es irgendwie zuläßt. Die Beobachtungen werden in der mittleren Spalte der folgenden Tabelle gegeben (Reihe 1).

Diese Beobachtungen liegen ja sehr symmetrisch (Mittel der positiven + 18,2, der negativen − 17,6).

In der letzten Spalte befinden sich die mit einem ähnlichen Apparate gemachten Beobachtungen (Reihe 2). Die

1) Es bleibe vorläufig dahingestellt, wie diese Regel mit der Stromrichtung der Versuche 9 und 10 übereinstimmt; anscheinend ist die Richtung da die entgegengesetzte.

Tabelle 16.

Thermoströme in einem homogenen Kreise.

| Erhitzung bei | Ausschläge Reihe 1 ($d = 2{,}0$ mm) mm | Reihe 2 ($d = 0{,}2$ mm) mm |
|---|---|---|
| A | +20 | +11 |
| B | −20 | −20 |
| A | +16 | +11 |
| B | −15 | −19 |
| A | +20 | +10 |
| B | −18 | −21 |
| A | +16 | +12 |
| B | −15 | −20 |
| A | +19 | +10 |
| B | −20 | −25 |

Kupferstreifen lagen hier dicht nebeneinander, so daß auch der nicht direkt erhitzte Streifen verhältnismäßig stark erwärmt wurde. Die Ausschläge sind deshalb nicht größer als im vorigen Falle — was sonst zu erwarten wäre.[1]) In diesem Falle besteht eine gewisse Unsymmetrie der Ausschläge (negative größer), was einfach zu erklären ist aus der Annahme, daß die beiden Streifen nicht ebensogut gegen die Kabeldrähte anliegen. Daß die Ausschläge im Vergleich zu denjenigen des Versuches 18 ziemlich schwach sind — durch Wasserkühlung des nicht erhitzten Streifens lassen sie sich allerdings vervielfältigen — darf nicht wundernehmen, denn der thermische Kontakt zwischen den Kupferstreifen und den Drähten des Kabels ist ja, wegen der doppelten Isolierung, keineswegs eine gute. Das Temperaturgefälle im Kabel — das von einschneidender Bedeutung ist — kann demgemäß hier nicht sehr hoch hinaufgetrieben werden.

Die Richtung der Ausschläge bestätigt vollständig das Resultat des vorigen Versuches für Kupfer: Elektronen in Richtung des höchsten Temperaturgefälles fortgeführt.

*Hauptergebnis.* — Wegen der Abwesenheit jedes metallischen Kontaktes zwischen den Kupferstreifen und den Drähten, also jeder Spur Fremdmetalles im stromliefernden Kreise, sowie wegen des genau gleichen *physikalischen Zustandes*, Ab-

1) In ähnlichen Fällen gibt es immer einen *wirksamsten Abstand*, der hier unterschritten wurde.

wesenheit jeder nachherigen Bearbeitung usw. der Drähte, dürfte obiges Resultat für sich als ein bündiger Beweis zu betrachten sein dafür, daß

*in einem homogenen Leiter durch Verschiedenheit des Temperaturgefälles allein stromliefernde Thermospannungen auftreten*, welche durch einen Galvanometer zu messen sind.

(Wenn auch in einem einzelnen Drahte geringere lokale Abweichungen des *physikalischen Zustandes* angenommen werden können: in einem Bündel von 135 Drähten wäre diese Annahme sehr willkürlich!)

**Versuch 14b.** — *Verbesserte Ausführung: nichtleitende thermische Verdickung eines einzigen Drahtes.*

*Aufgabe.* — Nachdem Verfasser in den Besitz des im folgenden Abschnitt besprochenen *Drosselprinzipes* gekommen war, konnte eine nicht unwesentlich verbesserte Variante des vorigen Versuches zur Darstellung kommen. Es handelt sich darum, an einem gegebenen (gleichdicken) Drahte ein schroffes Temperaturgefälle zu erzielen. Dies geschah in folgender überaus einfachen Weise.

*Anordnung.* — Über ein gut ausgeglühtes Stück Platindraht von 0,10 mm Dicke wird eine kleine, längliche schwarze Glasperle geschoben und im Gebläse rundum festgeschmolzen. Eine zweite, gleiche Glasperle wird neben die erste hinzugefügt; indem die Erhitzung am äußeren Ende beginnt, erhält man im Gebläse ein zweites, festgeschmolzenes Kügelchen (Durchmesser ca. 2,5 mm), die vom ersten ein wenig (ca. 0,3 bis 0,4 mm) absteht. Die Drahtenden werden mit dem Panzergalvanometer verbunden.

*Beobachtungen.* — Indem eine minimale Mikroquarzflamme[1]) unter die eine oder andere Glasperle geschoben wird, *erhält man äußerst schnell am Galvanometer regelmäßige, stationäre Ausschläge von* $\pm 100$—$150$ *Skalenteile.*

Die verhältnismäßig bedeutende Größe dieser Ausschläge ist der guten Berührung zwischen Glasperle und Draht zuzuschreiben; dadurch, daß die eine erhitzt, die andere durch Strahlung gekühlt wird, entsteht im Drahte ein erhebliches Temperaturgefälle.

Der Effekt ist wesentlich derselbe, wenn gewöhnliches, durchsichtiges Glas zur Anwendung kommt.

1) Vgl. p. 64.

*Andere Ausführungen.* — Der Versuch kann noch mehr vereinfacht werden — unter gleichzeitigem Erhalten vergrößerter Ausschläge — indem nur eine *einzige Glasperle* vorgesehen wird. Indem diese *thermische Verdickung* des Drahtes auf der einen oder anderen Seite mit dem Mikroquarzbrenner erhitzt wird, entstehen außerordentlich kräftige (+ oder −) Ausschläge (z. B. ±250 mm), jedenfalls weil der Draht sehr heiß wird, während die Glasperle eine tiefere Temperatur behält und der Übergang ein recht schroffer ist.

Vorzuziehen ist jedoch die Anordnung mit zwei Perlen, weil dabei der Draht von den Flammengasen nur indirekt erhitzt wird.

Übrigens ist die — verhältnismäßig hohe Temperatur fordernde — Festschmelzung nicht nötig. Wenn Quarzpulver mit ein wenig Wasserglas angerührt wird, und der Draht damit an zwei nebeneinander liegenden Punkten — oder an einem einzigen — thermisch verdickt wird, erhält man fast ebenso großen Effekt.

Feuerfester Ton, mit etwas Wasser angerührt, ergibt einen weit schwächeren Effekt: es ist sowohl die Wärmeleitfähigkeit des Tones wie besonders die innige Berührung mit dem Drahte eine weit geringere.

*Ergebnisse.* — Dieser Versuch ist, wie schon 14a, wertvoll als Beweis, daß kräftiger Effekt auch dann zu erzielen ist, wenn der (elektrische) Leiter überall *genau denselben Durchschnitt* besitzt und in *ungerührtem Zustande* sich befindet. Der Kunstgriff, welcher demnächst eingeführt wird (lokale Verjüngung des Leiters selbst), ist demgemäß — wie wir übrigens schon auf etwas anderem Wege durch die Versuche 9 und 10 erfahren haben — für das Entstehen der Thermoströme im homogenen Kreise keineswegs wesentlich.

Das Hauptergebnis deckt sich mit dem bei Versuch 14a angeführten.

**Versuch 15.** — *Wie sind stärkere Thermospannungen in einem homogenen Kreise rationell zu erzielen?*

1. Einführung des Drosselprinzipes.

In den letzten Versuchen, die m. E. als *sehr reine* zu bezeichnen sind, waren allerdings die auftretenden Spannungen, bei aller Regelmäßigkeit, recht klein: von der Größenordnung 1 Mikrovolt.

Es fragt sich nun, wie wir vorgehen müssen, damit bei Ausschluß jeden Fremdmetalles oder sonstiger Inhomogenität des Materials höhere Spannungen zu gewinnen seien.

Das Vorhergehende hat nun gelehrt, daß dafür in erster Linie zwei Bedingungen von ausschlaggebender Bedeutung sein müssen.

a) Der *spannungsliefernde Abschnitt* muß *fein unterteilt*, oder sehr dünn sein: nur dadurch werden unmittelbare, die verfügbare Spannung vernichtende Wirbelströme vermieden.

b) Der Temperaturgradient muß im fraglichen Abschnitt *so hoch wie nur möglich sein*, sonst wird die *thermische Asymmetrie* des Leiters zu gering ausfallen.

c) Erst als dritter Faktor ist noch das *Material* des Leiters aufzuführen.

Gesetzt, die verfügbaren konstanten Temperaturen seien $T_1$ und $T_2$, dann wäre nach Bedingung b das anzustrebende Ideal der Temperaturverteilung eines homogenen Leiters, dessen Endtemperaturen bei $T_1$ gehalten werden, etwa durch den Linienzug *a b c d* der Fig. 21 versinnbildlicht.

Unter Berücksichtigung der Bedingung a können wir als einfache Lösung die in der Figur (unten) gezeichnete geometrische Form des Leiters angeben, d. h. der Leiter bestehe aus *zwei identischen Zylindern, deren aneinandergrenzende Endflächen etwa sphärisch geformt sind* (und denselben Halbmesser besitzen).

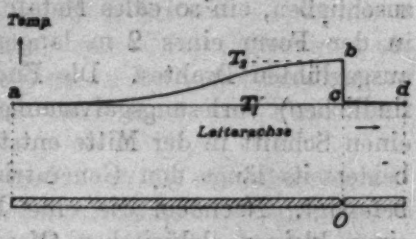


Fig. 21.

Durch diese Konfiguration des Leiters ist eine Temperaturverteilung zu erzielen, die sich dem Linienzuge *a b c d* nähert. Weil die Zylinder mit ihrem vollen Durchmesser bis nahe an den Punkt *O* heranreichen, wird das eigentliche Temperaturgefälle *b c* ein sehr schroffes sein. Weiter ist ja derjenige Abschnitt des Leiters, wo dieses eigentliche Temperaturgefälle wirksam ist, außerordentlich scharf auf einen minimalen Durchschnitt beschränkt.

Diese Konfiguration, die etwa eine *Drosselung* des Leiters darstellt, erfüllt also in zufriedenstellender Weise jene zwei

Bedingungen. Diese Folgerung, die sich als sehr wichtig herausgestellt hat für die Erhaltung von hohen Thermospannungen im homogenen Kreise, werden wir im folgenden als *Drosselprinzip* bezeichnen.

Nun ist es aber ohne weiteres einleuchtend, daß die (der Übersichtlichkeit wegen angenommenen) sphärischen Flächen gänzlich entbehrlich sind: *wir erhalten genau dieselben günstigsten Bedingungen, wenn die beiden Zylinder einfach in senkrechter Lage mit den Zylinderflächen aneinandergelegt werden.*

Mit anderen Worten: *wenn zwei ungleich temperierte Metalldrähte desselben Materials gegeneinander gelegt werden, so daß sie sich kreuzen, dann müssen die Bedingungen zur Erhaltung hoher thermoelektrischer Spannung erfüllt sein.*

### 2. Versuch 15a. — Vorläufiger Demonstrationsversuch.

Das von diesem Gesichtspunkte ausgeführte Experiment hat nun in vollstem, gerade unerwartetem Maße die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung bewiesen.

Es wurde besonders, um hohe Erhitzung zu gestatten und gleichzeitig jede annehmbare chemische Veränderung auszuschließen, ein so edles Metall wie Platin gewählt, und zwar in der Form eines 2 m langen, 0,1 mm dicken, elektrisch ausgeglühten Drahtes. Die Enden wurden zum (wenig empfindlichen) Vorlesungsgalvanometer (p. 8) geführt; die durch einen Schnitt in der Mitte entstandenen freien Enden wurden beiderseits längs den Generatrizen zweier Porzellankapillaren befestigt. Nachdem die eine Kapillare durch Einführen in einen kleinen elektrischen Ofen am Ende zu schwacher Rotglut erhitzt worden war, wurde sie quer über die andere, kalte, gelegt, so daß sich beide Drahthälften berührten.

Es entstanden *Ausschläge, welche über die ganze Galvanometerskala spielten*, d. h. zur Größenordnung 1 Millivolt hinauf kamen. Erhitzen des anderen Endes usw. ergab ebensogroße Ausschläge in entgegengesetzter Richtung. Die Ausschläge nehmen nur langsam mit dem Abkühlen der erhitzten Kapillare ab. — Als Demonstration ist diese einfache Anordnung ausgezeichnet. Nimmt man einerseits (oder beiderseits) Platinfolie statt Draht, so sind keine Ausschläge zu erhalten.

### 3. Historische Bemerkungen.

Ehe auf eine verbesserte, für Messungen mehr geeignete Ausführung eingegangen wird, sei zuerst darauf hingewiesen,

daß unsere systematisch weitergeführte, durch sukzessive Experimente gestützte Schlußfolgerungen uns schließlich zu einer einfachen Anordnung geführt hat, wo der nachgegangene Effekt so *außerordentlich stark, mit den einfachsten Mitteln so leicht nachweisbar ist, daß die Äußerungen davon früheren Beobachtern unmöglich entgehen konnten.*

So haben nach G. Wiedemann[1]) schon Ritter (1798), Becquerel (1823), Emmet, Magnus (1851) u. a. beobachtet, daß „beim Aneinanderlegen der ungleich warmen Enden zweier Stäbe von gleichem oder verschiedenem Metall elektrische Ströme erzeugt werden können". An diese Beobachtungen reihen sich eine Anzahl von Le Roux[2]) gemachten Studien über den eventuellen Einfluß der *verschiedenen Dicke* eines Leiters.

Historisch wichtig ist es, festzustellen, daß bei diesen Versuchen tatsächlich Thermoströme häufig beobachtet wurden, da ßsie aber — wie es scheint — *fast ausnahmslos anderen Faktoren als dem bloßen Temperaturgefälle im Metall zugeschrieben wurden.*

So schreibt Magnus[3]), dessen Arbeit eine sehr sorgfältige war, die von ihm beobachteten Ströme — möglicherweise mit Recht — ausschließlich einem (im allgemeinen absichtlich hervorgerufenen) verschiedenen *Kaltbearbeitungszustand* des Metalles zu; möglicherweise könne auch eine *Oxydschicht* mitspielen.

Diese beiden Ursachen, wozu noch die Annahme gerade durch die Erwärmung entstehender mechanischer Spannungen[4]) kommt, scheinen zurzeit als Erklärungsgrund aller bisher beobachteten Thermoströme in einem homogenen Metalle (nicht stark anisotrop, wie Bi!) allgemein als hinreichend angenommen zu werden. Der Beweis, daß diese Auffassung — bei aller Anerkennung der kritischen Vorsicht, wovon sie zeugt — doch unrichtig ist, ergibt sich schon durch die vorhergehenden Versuchsreihen. Und ganz besonders wird dieser

---

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 2. Bd. p. 291.

2) F. Le Roux, Ann. d. Chim. et de Phys. (4) 10. p. 221. 1867; nach G. Wiedemann, l. c. p. 270.

3) G. Magnus, Ann. 83. p. 469. 1851.

4) Vgl. G. Wiedemann, l. c. p. 270; E. Braun, Winkelmanns Handbuch. 2. Aufl. Bd. IV, 1. p. 745. Leipzig 1905.

Beweis durch diejenigen Beobachtungen an *flüssigem* Metall erhärtet, welche im folgenden Abschnitt angeführt werden.

Hinzugefügt sei noch folgendes. Die Entscheidung, ob die von der Berührung zweier aneinander gelegter, ungleich warmer Drahtenden hervorgerufenen Ströme wirklich dem homogenen Metall eigen sind und also nicht von Heterogenitäten herrühren, muß als eine auffallend schwierige Aufgabe bezeichnet werden und wurde vielfach als solche anerkannt. Wenn es hier gelungen ist, diese Aufgabe zu lösen, hängt dies ausschließlich davon ab, daß Verfasser durch die vorhergehenden, grundsätzlich einfacheren, theoretisch veranlaßten Versuche Gelegenheit gehabt hatte, sich zu überzeugen, daß solche Thermoströme dem homogenen Metall an sich eigen sind.

#### 4. Versuch 15b. — Konstante Hitzbedingungen.

*Aufgabe.* — Das Aneinanderlegen der beiden Drähte nach vorangehender Erhitzung ist weniger befriedigend. Es sind konstante Hitzbedingungen zu wählen, um stationäre Zustände zu erzielen.

*Anordnung.* — *AB* (Fig. 22) ist ein in der Mitte plan abgeschliffenes, wasserdurchflossenes Quarzrohr. *C*, *D* sind enge Glasröhren, welche als Führung der beiden Hälften des Versuchsdrahtes dienen; diese kreuzen sich in einem bestimmten Punkte *E* der Quarzfläche. Gegen diese werden die Drahtenden schwach angedrückt durch den federnd angebrachten Stift *F* (Halterstift eines Auerstrumpfes), welcher an der unteren Seite plan abgeschliffen ist und außerdem als Hitzquelle dient (das einige Zentimeter hinausragende Ende von *F* wird durch eine Bunsenflamme *G* erhitzt). Sehr temperaturkonstant ist diese Hitzanordnung ja noch nicht (wegen der Benutzung der Bunsenflamme); sie ergibt aber den zunächst bedeutenden Vorteil, daß die Drähte vor Flammengasen sicher

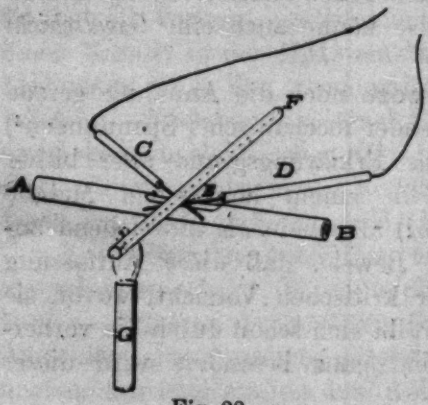


Fig. 22.

geschützt sind. Erhaltene Ausschläge können also unmöglich einer chemischen Einwirkung der Flamme zugeschrieben werden.

*Beobachtungen.* — Mit dieser Anordnung sind z. B. folgende Ausschläge (am Panzergalvanometer) gewonnen.

a bedeutet, daß die Drahthälfte *I* oben liegt und demgemäß erhitzt wird, b, daß *I* unten liegt und also abgekühlt wird. Positiver Ausschlag bedeutet, daß die mit *I* verbundene Galvanometerklemme Anode wird.

Versuchsobjekt war derselbe Platindraht 0,1 mm wie in Versuch 15a.

Tabelle 17.

Thermoströme im homogenen Platindraht, 0,1 mm.

| Erhitzungsweise | Ausschlag mm |
|---|---|
| a | − 60 |
| b | + 68 |
| a | − 58 |
| b | + 70 |

*Ergebnis.* — Es verlaufen also die Ausschläge sehr symmetrisch. Irgendwelcher Unterschied zwischen verschiedenen Punkten desselben Drahtendes konnte nicht gefunden werden. — Bei stärkerem Erhitzen als dem obigen, möglichst konstant gehaltenen, steigen die Ausschläge außerordentlich stark.

Die Richtung der Ausschläge *ist für Platin die entgegengesetzte zu derjenigen, die für Kupfer* in den Versuchen 12, 13 und 14 gefunden wurde und die mit vorliegender Anordnung für Cu wieder bestätigt wurde.

5. Versuch 15c. — Verschweißtes Drosselkreuz aus 0,25 mm Platindraht.

*Aufgabe.* — Ein Forscher, der an der Annahme der durch die Erhitzung entstehenden mechanischen Spannungen als Erklärungsgrund festhielte, würde vielleicht zu diesem Versuch, obschon an sich *sehr rein*, anmerken können, daß durch den federnden Druck des erhitzten Stiftes möglicherweise mechanische Spannungen auftreten und stromliefernd wirken könnten.

Um diesen möglichen Einwand zu beseitigen, wurde folgender modifizierter Versuch angestellt.

*Ausführung.* — Ein längerer Platindraht (Dicke 0,25 mm) wurde bei hoher Temperatur ausgeglüht (im äußersten Ge-

biete eines Knallgasgebläses) und an das Panzergalvanometer angeschlossen. Ein mittleres Stück des Drahtes wurde so aufgelegt, daß eine (später zu besprechende) Mikroflamme bequem längs dem Drahte zu führen war.

Es wurde zunächst festgestellt, daß dabei nicht größere (unregelmäßige!) Ausschläge am Galvanometer erhalten wurden als ca. $\pm 6$ mm.

Die im Drahte anzunehmenden Inhomogenitäten sind somit sehr gering.

Es wurde dann der Draht in der Mitte abgeschnitten und so zwischen zwei Asbestscheiben festgeklemmt, daß von den (neuen) Enden je ca. 25 mm noch vorsprangen, und zwar in der Form eines rechteckigen Kreuzes, mit 10 mm langen (gegeneinander federnden) freien Schenkeln ($ab$, $bc$, Fig. 23).

Dieses Kreuz wurde nun im äußeren Teil der Knallgasflamme stark erhitzt, *so daß die Drahtenden am Kreuzpunkte zusammenschweißten.* Man war somit wieder im Besitze *eines Metallstückes*, das aber durch diesen Kunstgriff die nach dem Obigen zum Erhalten starker Thermoströme geeignete Konfiguration besaß. Dieses *thermoelektrische Drosselkreuz*, wie ich es bezeichnen will, wurde horizontal so befestigt, daß eine kleine, scharf konzentrierte Hitzquelle längs $ab$ bzw. $bc$ bequem geführt werden konnte (mit Millimeterskalen versehene Anschläge!).

Die Hitzquelle bestand aus einer ca. 0,9 mm hohen Mikroflamme[1]); die Ausströmungsöffnung befand sich ca. 2 mm

1) Für sehr viele Arbeiten der physikalischen Technik und — wie wir sehen werden — auch für die messende Physik, ist die Herstellung äußerst kleiner Gasflammen von großem Nutzen; da sie für die vorliegende Arbeit von erheblicher Bedeutung war, sei sie hier beschrieben.

Die Schwierigkeit liegt darin, zu verhindern, daß bei geringsten Luftströmungen die Flamme erlischt. Um dies effektiv zu verhindern, ist es nötig und genügend, daß die kleine Flamme die Spitze, aus der sie ausströmt, hoch erhitzen kann. Dazu ist es aber nötig, daß 1. die Wandstärke gering, 2. die Wärmeleitfähigkeit niedrig und 3. die Wärmebeständigkeit hoch ist für das Material der Ausströmspitze. Diesen Forderungen genügen in ausgezeichneter Weise *dünn und kurz ausgezogene Quarzkapillaren* (äußerer Durchmesser ca. 0,4—0,7 mm). Es ist zu empfehlen, die Gaszufuhr durch einen ablesbaren Präzisionsregulierhahn (z. B. von R. Fuess) zu regulieren. Bei einer Gasquantität, welche gerade die Spitze gut zum Glühen erhitzt, ist diese *Mikroquarzflamme* kaum durch heftige Bewegung auszulöschen. — Man erhält ohne Schwierigkeit Flammen, deren blauleuchtender Kern nur 0,3 mm hoch ist.

unter dem mittleren Niveau der Drähte. Dies ergibt, auch in ungeschützter Luft, *eine sehr gut definierte, scharf begrenzte Erhitzung.*

*Beobachtungen.* — Folgende Tabelle enthält die beim sukzessiven Wandernlassen der kleinen Flamme längs *ab* und *bc* (am Panzergalvanometer) gewonnenen Beobachtungen. Um nicht allzu großen Effekt zu bekommen, mußte die Flamme so gering genommen werden, daß sie, in die Mitte von *ab* oder *bc* gebracht, auch in ganz dunklem Zimmer kein sichtbares Glühen hervorbrachte. Die Ausschläge stellen sich außerordentlich schnell ein.

Tabelle 18.

Ungepreßtes, frei erhitztes Drosselkreuz aus 0,25 mm Pt.

| Abstand der Hitzquelle vom Kreuzpunkt mm | Ausschlag mm | Abstand der Hitzquelle vom Kreuzpunkt mm | Ausschlag mm |
|---|---|---|---|
| (a) 10,0 | − 82 | (b) 0,0 | + 58 |
| 9,0 | − 109 | 1,0 | + 120 |
| 8,0 | − 130 | 2,0 | + 190 |
| 6,0 | − 180 | 3,0 | + 214 |
| 4,0 | − 238 | 4,0 | + 226 |
| 3,0 | − 265 | 5,0 | + 192 |
| 2,0 | − 198 | 6,0 | + 165 |
| 1,0 | − 67 | 7,0 | + 141 |
| (b) 0,0 | + 58 | 8,0 | + 122 |
| — | — | 9,0 | + 101 |
| — | — | 10,0 | + 82 |
| — | — | 11,0 | + 58 |
| — | — | 12,0 | + 30 |
| — | — | (c) 13,0 | + 9 |

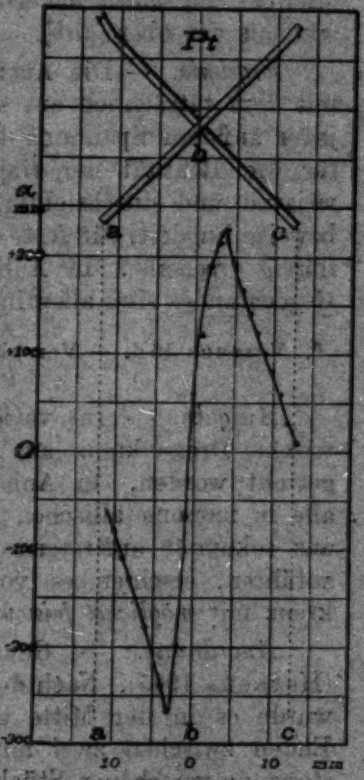



Fig. 23.

*Diskussion.* — Aus Fig. 23, welche die Beobachtungen graphisch wiedergibt, ersehen wir, daß sie *außerordentlich regelmäßig* liegen, was um so bemerkenswerter ist, als es sich nur um Einzelwerte, obschon durchaus stationäre, handelt. Ausgehend vom Punkte *a* vergrößert sich zuerst der Betrag der negativen Ausschläge in schwach beschleunigter Weise bei

Annäherung zum Kreuzpunkte *b*; ein sehr ausgeprägtes Minimum entspricht offenbar dem Punkte, wo die Hitzquelle auch das andere Drahtende *bc* direkt zu erwärmen anfängt. Es tritt dann ein heftiger Umschlag ein, von −265 bis +226, wonach der Effekt wieder abnimmt. Der Sinn der Ausschläge ist derjenige, der in den vorigen Versuchen für Pt gefunden wurde.

Die einzige nennenswerte Abweichung vollständiger Symmetrie liegt darin, daß der mittlere Ast etwas nach oben verschoben ist: im Kreuzpunkte findet sich ein gewisser positiver Ausschlag. Dies beruht nur darauf, daß im Kreuzpunkte offenbar der *unten* liegende Draht (*bc*) etwas stärker erhitzt wird als der obere (*ab*).

*Ergebnis.* — Die Ausführung des vorliegenden Versuches mit dem tatsächlich aus *einem* Metallstück bestehenden, von jeder äußeren Spannung befreiten Drosselkreuz erscheint mir für die Realität der fraglichen Thermoströme so klar beweisend und durchsichtig, daß, wenn es sich um Existenzbeweise handelt, für feste Metalle jeder weitere Versuch überflüssig erscheint. In Anbetracht der großen Bedeutung des Gegenstandes sind allerdings noch einige Versuche anzuführen.

### 6. Versuch 15d. — Verschweißtes Drosselkreuz aus 0,05 mm Platindraht.

*Aufgabe.* — Im vorigen Versuche war das thermoelektrische Drosselkreuz aus 0,25 mm dickem Platindraht hergestellt worden. In Anbetracht der früheren Bestrebungen, alle in monometallischen Leitern beobachteten Thermoströme aus sekundär auftretende, mechanische Spannungen zurückzuführen, erschien es von einigem Interesse, daß Drosselkreuz mit *möglichst feinem Draht* herzustellen.

*Anordnung.* — Gewählt wurde Platindraht 0,05 mm (Heraeus 1905). Nach dem Ausglühen eines längeren Stückes wurde es in der Mitte abgeschnitten und die entstehenden Enden zwischen zwei mit einer seitlichen, halbrunden Ausstanzung versehenen Stücke Asbestpappe befestigt. Sie wurden dann durch hohe Erhitzung verschweißt.

*Beobachtungen.* — Das Experiment gestaltet sich ganz besonders anmutig. Mit einer Mikroquarzflamme von unten oder von oben erhitzt, *ergeben sich momentan außerordentlich*

*regelmäßige konstante Ausschläge* von demselben Charakter wie in Fig. 28.

Von besonderem Interesse ist aber der Umstand, daß der Draht, seiner geringen Dicke wegen, von der winzigsten untergestellten Mikroflamme *zum sichtbaren Glühen* geführt wird. Es ist leicht, die Lage der Flamme so einzujustieren, daß ein dem Auge genau gleichschenkliges glühendes Kreuz („griechisches Kreuz") sichtbar wird: dann steht auch das angeschlossene Panzergalvanometer recht genau auf seiner Nullage. Wird die Flamme dann äußerst wenig verschoben, so daß ein Kreuz mit einem längeren Schenkel („lateinisches Kreuz") entsteht, so macht das Galvanometer sofort einen kräftigen Ausschlag, + oder −, je nachdem der länger glühende Schenkel dem einen oder dem anderen Drahte gehört. (Ob der Hitzpunkt für einen gegebenen Draht *außerhalb* oder *innerhalb* des Kreuzpunktes liegt, hat sehr wenig Einfluß.) Auch nach längerer Anwendung konnte keine Veränderung des Drosselkreuzes beobachtet werden.

Durch das Galvanometer geht der positive Strom — wie für alle untersuchten Platindrähte — immer von dem *kälteren* Drahte aus. (Das heiße Pt absorbiert Elektronen vom kälteren Drahte in Richtung gegen das schroffe Temperaturgefälle!)

*Hauptergebnis.* — „In ungleichen Spannungen infolge der Wärmeverbreitung"[1]) den Erklärungsgrund der beobachteten Thermoströme zu sehen, ist bei dieser geringen Drahtdicke (0,05 mm) und hohen Temperatur (Glühhitze!) wohl als ausgeschlossen zu betrachten.

### 7. Versuch 15e. — Einfluß der Größe der Berührungsfläche eines Drosselkreuzes.

*Aufgabe.* — In Versuch 15d (Pt 0,05 mm) waren die Ausschläge, trotz höherer Temperatur des erhitzten Drahtes, erheblich geringer als in Versuch 15c (Pt 0,25 mm). Es konnte dies von vornherein darauf zurückgeführt werden, daß die Beziehung zwischen der kleinsten Sektion des Drosselkreuzes (Berührungsfläche) und dem Wärme zuführenden Drahtdurchschnitt eine verschiedene war.

Es ist nun wichtig, zu erforschen, *wie für ein gegebenes Drosselkreuz mit genau konstant gehaltener stationärer Erhitzung*

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 2. Bd. Braunschweig 1894. p. 270.

*die Stärke des entstehenden Stromes von der Größe der Berührungsfläche abhängt.*

*Anordnung.* — Die Größe der Berührungsfläche ist nicht direkt gemessen worden; als Maß wurde gewählt der auf den Kreuzpunkt zweier gröberer Drähte angewendete Druck; es ist ja schon gezeigt worden, daß der Druck an sich belanglos ist (wenn es sich um kleineren Druck handelt).

Aus zwei 20 cm langen, 1,0 mm dicken Platindrähten wurde, unter den genannten Vorsichtsmaßregeln, ein thermoelektrisches Drosselkreuz hergestellt. Es war so angeordnet, daß der Kreuzpunkt (10 mm von jedem Drahtende entfernt) durch einen geeigneten Hebel konnte belastet werden. Das Eigengewicht des Hebels entsprach einer Belastung von 9 g; das Aufsetzen der Gewichte erfolgte, um Stöße in einfacher Weise zu vermeiden, auf einer dünnen Schicht von Baumwolle. Das Kreuz wurde nur von zwei beiderseitigen Asbestplättchen (6 × 6 mm) berührt.

Die Erhitzung geschah mit einer (einige Millimeter vom Kreuzpunkte) nahe oberhalb dem einen freien Schenkel fest angebrachten Mikroquarzflamme.

*Beobachtungen.* — Die vollständigere der zwei ausgeführten Beobachtungsreihen wird in Tab. 19 angeführt. Unter $P$ werden die aufgesetzten Gewichte angegeben; auf dem Kreuzpunkte selbst wirkt nur etwa die Hälfte von $P$ (genauer 0,545 $P$).

Die Ausschläge $a$ sind am Panzergalvanometer erhalten; die vorzüglich konstante Nullage wurde bei Temperaturgleichheit des Kreuzes bestimmt.

Tabelle 19.

Abhängigkeit der Thermospannung eines Drosselkreuzes von der Größe der Berührungsfläche.

| Belastung $P$ g | Ausschlag $a$ mm | Bemerkung betreffend Belastung |
|---|---|---|
| 9 | 258 | — |
| 38 | 114 | nicht stoßfrei |
| 56 | 60 | — |
| 92 | 51 | — |
| 120 | 41 | — |
| 170 | 32 | — |
| 220 | 19 | nicht stoßfrei |
| 320 | 18 | — |
| 620 | 10 | — |

Bemerkenswert war, daß ein nach gewisser Belastung erhaltener Ausschlag nicht oder doch *äußerst wenig bei vorsichtiger Entlastung zurückging.*

Daraus geht hervor, einmal, daß es sich um *verbleibende Deformationen der Berührungsstelle handelt* (A. Föppl, F. M. Schwerd![1]), was mit den bekannten Eigenschaften ausgeglühten Platins übereinstimmt; weiter, daß der Druck an sich ohne merkbaren Einfluß ist, wie schon früher festgestellt.

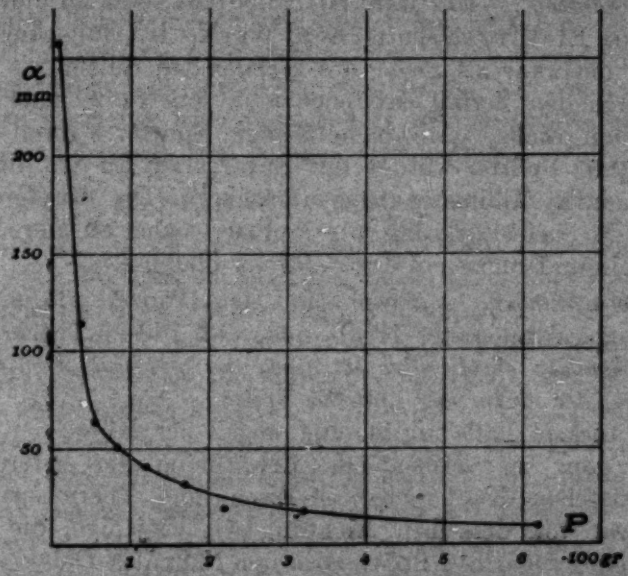



Fig. 24.

Fig. 24 gibt eine graphische Darstellung dieser Beobachtungen.

*Hauptergebnis.* — Wie daraus ersichtlich, ist *die Thermospannung eines Drosselkreuzes für eine Veränderung der Größe der Berührungsfläche äußerst empfindlich, wenn dieselbe noch klein ist.*

Der größte Ausschlag verhält sich zu demjenigen, der bei höherem Drucke entsteht, nahezu wie 25 : 1.

*Für die Erhaltung einer hohen Spannung ist es von einschneidender Bedeutung, daß die Berührungsfläche minimal ist,*

1) Vgl. etwa F. Auerbach in Winkelmanns Handbuch. 2. Aufl. Bd. 1. Leipzig 1908. p. 868.

*was einfach durch möglichst sanftes Aufeinanderlegen der Leiter zu erzielen ist.*

8. Versuch 15 f. — Drosselkreuz aus Silicium-Eisen.

*Aufgabe.* — Aus später anzugebendem Gesichtspunkte (p. 147) stellte ich ein thermoelektrisches Drosselkreuz aus einem als Detektorsubstanz anwendbaren Körper (Silicium-Eisen) her, um zu erfahren, ob derselbe nicht besonders hohe Thermospannung ergeben würde.

*Anordnung.* — Das Material, ca. 50proz., war im Juni 1915 von dem Elektrothermischen Werke in Gullspång[1]) erhalten, und zwar als Probe des zerfallenden Silizid.

Durch den Zerfall entstehen u. a. bis zu 20 mm lange, 1,5—2 mm dicke, grob nadelförmige Splitter. Zwei solche ausgewählte Splitter wurden mit Kupferdraht an den dickeren Enden einige Millimeter lang umwickelt. Die Kupferdrähte wurden so befestigt, daß die Splitter nahe an der Spitze unter leisem Drucke ein Drosselkreuz bildeten.

*Beobachtungen.* — Sowohl mit dem Panzer- als mit dem Vorlesungsgalvanometer ergab sich, daß dieses Thermokreuz *außerordentlich empfindlich ist gegen die geringste Temperaturänderung der einen oder anderen Spitze.*

In diesem Falle ergibt eine wegen der Kürze der Stäbe schwer ganz zu vermeidende Erwärmung der heterogenen Kontaktstellen Kupfer-Silicium-Eisen eine Thermospannung und zwar von derselben Richtung wie diejenige, die durch Erwärmung desselben Splitters in der Nähe des *Drosselpunktes* entstand. Es war aber leicht, zwischen diesen beiden Thermospannungen zu unterscheiden. Schon eine ganz kurzdauernde Annäherung einer minimalen Mikroquarzflamme an die eine oder andere Spitze *ergibt augenblicklich Ausschläge über die ganze Skale* (in der einen oder der anderen Richtung, je nach der erhitzten Spitze), *die sofort beinahe vollständig zurückgehen.* Eine Erwärmung der Cu/FeSi-Kontaktstelle erfordert dagegen bedeutend mehr Zeit (und Wärme!), um irgendwelche größere Ausschläge zu ergeben; diese gehen aber dann nur recht langsam zurück. — Mit einer gewöhnlichen Mikroflamme (Messingrohr) konnten überhaupt keine regelmäßigen Resultate

1) Gullspångs Elektrotermiska Aktiebolag. Ich verdanke diese und andere Proben Hrn. Direktor M. Hedlund.

erzielt werden; die Mikroquarzflamme (Durchmesser ca. 0,6 mm!) bewährte sich dagegen ausgezeichnet.

Der (positive) Strom ging durch das Galvanometer von dem kalten Schenkel des Kreuzes aus. (Heißes FeSi nimmt Elektronen von kaltem FeSi auf dem kürzesten Weg auf!)

Nach diesem rein qualitativen Versuche, der allerdings mehrmals mit verschiedenen Splittern repetiert wurde, zu urteilen, ist die *Thermokraft 1. Art bei SiFe außerordentlich groß.*

*Bezeichnung „1. Art".* — Wir werden uns nämlich schon jetzt der Kürze wegen der später (p. 128) einzuführenden Bezeichnungen *Thermoelement 1. Art, Thermospannung 1. Art* usw. bedienen, um anzugeben, daß es sich um *ein aus einem einzigen homogenen Stoffe bestehendes Thermoelement* und darin entstehende Thermospannungen usw. handelt.

9. Versuch 15g. — „Thermoelement 1. Art" aus Graphit.

*Aufgabe.* — Als ein für genauere Versuche bedeutend mehr geeignetes, leichter zugängliches Material — das ebenso für Gleichrichterzweck Anwendung gefunden hat — wurde noch Graphit herangezogen. Namentlich bleibt sicher festzustellen, daß die heterogenen Berührungsstellen nicht das vorige Resultat vorgetäuscht haben.

*Anordnung.* — Ein 25 cm langer, 6,2 mm dicker, runder Stab aus Achesongraphit (etwa im Jahre 1905 bezogen) wurde halbiert und die entstandenen Enden am Drehstuhl 16 mm lang auf 2 mm verjüngt (besonders um die Wärmekapazität herabzusetzen). Die anderen Enden wurden mit genau passenden, mit Klemmschrauben ausgerüsteten Messinghülsen versehen.

Vorteilhaft ist bei Graphit — außer der Leichtigkeit, lange Stäbe zu erhalten — noch der Umstand, daß die Thermokraft gegen Messing oder Kupfer sehr gering ist, und dazu noch der gefundenen Thermokraft 1. Art des Graphits *entgegengesetzt.*

Von einer Entstellung der Resultate durch die Thermokraft Graphit/Zuleitung kann deshalb gänzlich abgesehen werden.

*Beobachtungen.* — a) Die Graphitstäbe wurden vorerst an das Panzergalvanometer angeschlossen und lose liegend gekreuzt.

*Es genügte schon die nicht berührende Annäherung eines Fingers zu der einen abgedrehten Spitze, um einen sehr erheblichen Ausschlag hervorzurufen*; die Annäherung zur anderen Spitze ergab immer den entgegengesetzten Ausschlag.

Bei gleicher Erhitzung beider Graphitspitzen war kein Ausschlag mehr vorhanden (der Achesongraphit ist ja wegen seiner großen Homogenität bekannt!).

b) An das Vorlesungsgalvanometer angeschlossen, ergaben die Stäbe *schon bei Annäherung einer minimalen Mikroflamme Ausschläge über die ganze verfügbare Skala*; dies entspricht, je nach dem erhitzten Stabende, einer so hohen Spannung wie etwa

$$\pm 0{,}8 \text{ Millivolt.}$$

Es wurde dann dem einen Stab Handwärme (+37°) gegeben, während der andere die Zimmertemperatur (+19°) behielt. Bei Aufeinanderlegen ergab sich ein Ausschlag von

$$+24 \text{ Skalenteilen.}$$

Mit vertauschten Stäben wurden

$$-23{,}5 \text{ Skalenteile}$$

erhalten.

Ein Temperaturunterschied von ca. 18° ergibt also eine Spannung von $24 \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 120 \cdot 10^{-6}$ Volt, d. h. *die Thermokraft 1. Art war bei den fraglichen Graphitstäben* etwa

$$6{,}7 \text{ Mikrovolt pro Grad.}$$

*Dies ist von derselben Größenordnung wie die Thermokraft des* (wegen seiner Beständigkeit und beträchtlichen Thermokraft benutzten) *Le Chatelierschen Thermoelementes* Pt/PtRh 10 Proz., die bei Zimmertemperatur ca.

$$5 \text{ Mikrovolt pro Grad}$$

beträgt. Die neue Thermokraft ist also bei Zimmertemperatur ca. 1,3mal größer.

c) Die Graphitstäbe wurden schließlich an ein zum Le Chatelier-Thermoelement gehöriges Millivoltmeter von Siemens & Halske angeschlossen.

Die Annäherung der Mikroflamme ergab Spannungen von ca.

$$0{,}7\text{—}1 \text{ Millivolt,}$$

in Bestätigung des obigen Befundes. Die Stromrichtung war bei allen Versuchen immer dieselbe (wie bei Pt und FeSi),

die so beschrieben werden kann: der heiße Graphit nimmt vom kalten Graphit Elektronen auf dem kürzesten Wege auf.

d) Schließlich wurde der eine Stab durch eine untergestellte Bunsenflamme (ca. 4 cm von dem Ende) zum Glühen gebracht, während der andere, lose aufliegend, nur durch die Luft gekühlt wurde. Besonders vorteilhaft bei Graphit ist, daß die Bildung einer Oxydschicht wegen der Gasförmigkeit des Oxydes ausgeschlossen ist.

Das Pyrometerinstrument gab eine stationäre Spannung von

*10,70—10,75 Millivolt*

an.

Da die Höchsttemperatur des erhitzten Stabes nach Schätzung mit dem Pt/PtRh-Element nicht höher als 800 bis 900° war, entsprechend einer Spannung dieses Thermoelementes von ca.

*8 Millivolt*

so ist hiermit festgestellt, *daß die Thermokraft 1. Art des Graphits, mit dem angewendeten Drosselkreuz gemessen, auch bei höheren Temperaturen die Thermokraft des Pt/PtRh-Thermoelements nicht unwesentlich übertrifft* (Verhältniszahl auch hier ca. 1,3).

10. Versuch 15h. — „Thermoelement 1. Art" aus Wolfram.

a) Bei der Bestimmung des Vorzeichens der Thermospannungen 1. Art der mir zugänglichen Metalle (p. 76) war es auffallend, daß die Thermospannung von Wolfram besonders kräftig war. Ähnlich wie bei Graphit, wurde deshalb eine Messung der erhaltenen Spannung mit demselben Pyrometerinstrument von Siemens & Halske vorgenommen. Das Material war Wolframdraht (0,22 mm) von Tungsten Wire Works A.-B., Stockholm.

Tatsächlich ergaben sich außerordentlich hohe Spannungen. Mit einer Mikroflamme von ca. 5 mm Höhe, welche eine Höchsttemperatur von schätzungsweise +900° C herbeiführte, wurde in geeigneter Lage *eine Thermospannung erhalten, die größer als das Meßbereich des Pyrometerinstrumentes war*, d. h.

*+19 Millivolt*

übertraf.

b) Es war jedoch nötig, sich davon zu überzeugen, ob nicht in diesem Falle etwa eine gebildete, feste Oxydschicht

mitspielen könnte. Es wurde gefunden, daß dies *nicht* der Fall ist: sind die Drähte mit einer genügend dicken Oxydschicht bedeckt und ist die Berührung nur eine leise, so kommt überhaupt kein Strom zustande (Oxyd unleitend!). Werden die Drähte gegeneinander gerieben, so daß Kontakt hergestellt wird, so werden sofort positive Ausschläge erhalten. Berühren sich die oxydierten Drähte leise, so daß kein genügender Kontakt vorhanden ist, so kann eine solche unter Umständen *einfach durch eine hohe Erhitzung erhalten werden:* anscheinend wegen leichterer Schmelzbarkeit des Oxyds können die Metalldrähte dabei zusammenschweißen, so daß ohne weiteres regelmäßige positive Ausschläge erhalten werden.

Für Wolfram ist also das Oxyd *thermoelektrisch unwirksam*, und *die erhaltene beträchtliche Thermospannung kommt sicher dem aus Wolfram bestehenden Thermoelement 1. Art zu.*

### 11. Einfluß einer Oxydschicht.

a) Bei den in den Versuchen 15a bis 15g angewendeten Materialien Pt und C (Graphit) konnte eine Oxydschicht überhaupt nicht gebildet werden; bei dem in Versuch 15h untersuchten Wolfram stellte sich heraus, daß eine gebildete Oxydschicht unwirksam ist.

Dies ist aber in keiner Weise für alle Metalle der Fall.

b) Um den nächstliegenden Fall anzuführen, ergibt *Kupfer* immer (wegen der guten Leitung) *starke, positive Ausschläge*, auch dann, wenn die Drähte mit einer *dünnen* Oxydschicht bedeckt sind (dieselbe ist ja ziemlich gut leitend!). Wenn aber dickere Schichten hergestellt werden, bekommt man deutliche *negative* Ausschläge.

c) Etwas stärkere Einwirkung ist bei *Tantal* festzustellen. Bei gutem Kontakt ergeben sich sehr kräftige *negative* Ausschläge; aber schon eine sehr dünne Oxydschicht genügt, um *positive*, wenn auch (wohl wegen hohen Widerstandes) geringere Ausschläge hervorzurufen.

d) Die stärkste Einwirkung einer Oxydschicht, die ich finden konnte, kommt beim *Eisen* vor. Bei gewissem Kohlenstoff-(Si-)Gehalt sind die wirklichen Ausschläge *negativ*; wegen Oxyd beobachtet man aber *sehr leicht positive* Ausschläge.

e) Die somit festgestellte Oxydwirkung enthält ja nichts Überraschendes: durch eine Zwischenlage von Oxyd — die

ja als oft thermoelektrisch sehr wirksam bekannt sind — entsteht ja ein gewöhnliches Thermoelement 2. Art.

f) Man könnte vielleicht meinen, daß diese Oxydwirkung eine ernste Fehlerquelle darstellt. Bei Berücksichtigung ihrer Wirkungsweise ist dies aber keineswegs der Fall. Man muß nur über ein ziemlich empfindliches Galvanometer verfügen, so daß auch bei verhältnismäßig großer Berührungsfläche Ausschläge zu erhalten sind. Werden die gereinigten Drähte (etwa mit einer Holzklemme) gegeneinander gepreßt und dann — etwa drehend — gegeneinander gerieben, so erhält man ohne Ausnahme genügenden, das wirkliche Vorzeichen ergebenden Kontakt, *sogar bei einem Metall wie Natrium in Luft* (stark negativ; Oxydschicht gibt schwache positive Ausschläge).

12. Versuch 15 i. — Analogon des Seebeckapparates, durch Drosselkreuz erhalten.

Das Heranziehen des Drosselprinzips gestattet den Versuch 12 — das Analogon des Seebeckapparates — in recht einwandsfreier Weise auszuführen.

An einem geeigneten, isolierenden Rahmen wird ein ca. 120 cm langer, 2 mm dicker, homogener Kupferdraht so aufgewunden, daß eine Spule mit 6 Windungen entsteht, in welche das astatisierte Nadelsystem des Seebeckapparates an einer Nadelspitze hineingebracht wird. Die freien Enden des Drahtes werden so gebogen, daß sie unter sanftem Druck ein Drosselkreuz bilden. Beim Erhitzen des einen oder des anderen Schenkels mit einer kleinen Gasflamme entstehen Ausschläge von der zu erwartenden Richtung, etwa von der Größe $\pm 10^0$.

Die Kontaktstelle muß wegen stattfindender Oxydation bisweilen mit feinem Schmirgelpapier abgerieben werden. Am reinsten gestaltet sich der Versuch mit einem (1 mm dicken) Platindraht derselben Länge. Ungeachtet des größeren Widerstandes werden dabei — da die Erhitzung höher getrieben werden kann — Ausschläge von ca. $15^0$ erhalten.

Noch größere Ausschläge gewinnt man bisweilen unter Benutzen eines (2 mm dicken) Silberdrahtes; dieses Metall ist jedoch kaum zu empfehlen, da durch das Polieren mit feinem Schmirgelpapier (oder mit Polierstahl!) negatives Vorzeichen auftreten kann (vgl. Tab. 20, p. 77).

13. Zeichenbestimmungen des Effektes in den wichtigsten Metallen und in einigen Legierungen.

a) In Versuch 10 wurde für einige besonders ausgewählte Metalle (Cu, Pb, Konstantan) festgestellt, daß das Vorzeichen des Effektes in der zu erwartenden Beziehung zum Thomsonkoeffizienten steht. Im nächsten Abschnitt wird, wie wir sehen werden, dasselbe für das besonders wichtige Quecksilber festgestellt.

Es ist aber wichtig, zu erfahren, ob dieses als allgemeines Gesetz gültig ist, oder ob etwa Ausnahmen vorkommen. Aus diesem Grunde habe ich eine größtmögliche Anzahl Metalle bezüglich des Vorzeichens untersucht, und zwar mit der Methode des Drosselkreuzes, von dem der eine oder andere Schenkel mit einer Mikroquarzflamme schwach erhitzt wurde.

b) Da die Thomsonkoeffizienten nur für eine beschränkte Zahl von Metallen bekannt sind, wird in der folgenden, die Bestimmungen enthaltenden Tabelle der thermoelektrische Koeffizient $\beta$ — welcher ja mit dem Thomsonkoeffizienten symbat ist — dem Zeichen nach angegeben; beigefügt ist noch, und zwar ebenso nach K. Baedekers[1]) Zusammenstellung, der zusammengehörige Koeffizient $\alpha$ (Thermokraft gegen Pb $= \alpha + \beta t$).

Positives Vorzeichen des Effektes (+) bedeutet, daß der Strom durch das Galvanometer vom erhitzten Schenkel des Kreuzes ausgeht, d. h. daß im Metall der Strom *gegen* das (eigentliche) Temperaturgefälle geht; oder endlich, daß Elektronen vom erhitzten Metall zum kalten Metall abgegeben werden.

c) Aus diesen Bestimmungen des Vorzeichens — die als recht sicher anzugeben sind — ergibt sich als Hauptresultat, daß *ohne Ausnahme vollständige Parallelität zwischen diesem Vorzeichen und demjenigen von $\beta$*, d. h. *auch des Thomsonkoeffizienten, vorhanden ist* (wenigstens 22 ganz sichere Fälle!).

Diese Parallelität erstreckt sich auch auf die Größe des Effektes. Als bemerkenswert groß wurde sie gefunden bei Bi, Co, Konstantan, Chromnickel, Cd, Fe, Pd, Pt, Na, welche sich ebenso durch die Größe von $\beta$ auszeichnen.

d) Ein recht interessanter Befund, der bei diesen Bestimmungen zutage trat, ist derjenige, daß *das Vorzeichen des*

1) K. Baedeker, l. c. p. 66.

## Tabelle 20.

Vorzeichen des Effektes bei Zimmertemperatur.

| Stoff | Thermoelektr. Koeffizienten $\alpha$ | Thermoelektr. Koeffizienten $\beta$ | Gef. Vorzeichen des Effektes | Bezugsquelle; Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| Na | − | − | − | Kahlbaum. Oxydiert + |
| Cu | + | + | + | Kahlbaum u. a. Oxydiert − |
| Ag | + | + | + | AEG. u. a.[1]) |
| Au | + | + | + | Heraeus |
| Mg | − | + | + | Unbekannt |
| Zn | + | + | + | Kahlbaum |
| Cd | + | + | + | Unbekannt |
| Hg | − | − | − | Destill. (Vgl. nächst. Abschn. I) |
| Al | − | + | + | Kahlbaum u. a. |
| C. Graphit | − | (−)[2]) | − | Acheson |
| C. Bogenkohle | + | | − | Unbekannt |
| Si (Kristall) | + | (−)[3]) | − | Kahlbaum |
| Sn | − | + | + | Kahlbaum u. a. |
| Pb | | +[4]) | + | Kahlbaum u. a. |
| Ta | − | | − | Siemens-Schuckert. Oxyd.+ |
| Bi | − | − | − | Hartmann u. Braun |
| W | | | + | Tungsten Wire Works A. B. (Stockholm) |
| Fe, rein | | | + | Kohlswa u. a. |
| Fe, C-Gehalt | + | − | − | Hagfors, Uddeholm. Oxyd.+ |
| Co | − | − | − | Kahlbaum |
| Ni | − | − | − | Unbekannt |
| Pd | − | − | − | Heraeus |
| Pt | − | − | − | Heraeus |
| Chromnickel 10 Proz. Cr | +[5]) | + | + | Wiggins (Birmingham) |
| Konstantan | − | − | − | C. J. Vogel (Adlershof) |
| Manganin | + | + | + | O. Wolff (Berlin) |
| PtIr 20 Proz. | +[6]) | (+) | + | Heraeus |
| PtIr 25 Proz. | + | + | + | Heraeus |
| PtRh 10 Proz. | +[7]) | − | − | Heraeus |

1) Wird die Oberfläche mit feinem Schmirgelpapier poliert, so bekommt man — wenigstens bei ganz leiser Berührung — negative Ausschläge.

2) Nach J. Weiss (Diss. Freiburg i. Br. 1910, p. 38) ist das „Vorzeichen wahrscheinlich negativ" für den Thomsoneffekt in Graphit.

3) Nach Angabe des Thomsoneffekts von J. Weiss, l. c. p. 39. — Klammer wegen der bekannten großen Veränderlichkeit der thermoelektrischen Eigenschaften des Si, welche identisches Material erfordert.

4) Nach der Bestimmung des Thomsonkoeffizienten von P. Cermak, Diss. Gießen 1910. p. 10.

5) Die Angaben für Chromnickel sind aus den Beobachtungen von Hoskins und Marsch (für niedrige Temperaturen) in der in Fußnote 7 angeführten Arbeit, p. 160, berechnet worden.

6) Die Angaben für PtIr sind berechnet nach den Messungen von W. Geibel (Zeitschr. f. anorg. Chemie 70, p. 240. 1911), welche jedoch für niedrige Temperaturen nur unsicheren Wert für $\beta$ (gegen Pb) liefern kann.

7) Aus Le Chateliers Formel in G. K. Burgess u. H. Le Chatelier, Die Messung hoher Temperaturen (Aufl. von G. Leithäuser. Berlin 1913. p. 99) berechnet.

*Thomsonkoeffizienten des Eisens variabel ist.* Sämtliche Proben von reinerem Eisen, die zuerst untersucht wurden, ergaben positives Vorzeichen — was eine auffallende Unstimmigkeit bedeutete, denn der Thomsonkoeffizient des Fe wurde ja allgemein als negativ gefunden. Die Unstimmigkeit verschwand erst, als das Vorzeichen des Effektes an einer Stahlprobe bestimmt wurde (Hagfors, C = 0,75, Si = 0,19, Mn = 0,41, P = 0,029, S = 0,02), an dem ich vorher negatives Thomsonzeichen festgestellt hatte; hier wurde nämlich (im oxydfreien Zustande!) negatives Vorzeichen gefunden; ebenso bei höherem C-Gehalt.

Dieser Befund ist deshalb von Interesse, weil die von verschiedenen Forschern für Fe gefundenen Werte des Thomsonkoeffizienten stark abweichen; während die meisten (E. Hall und Mitarbeiter, E. Lecher, J. Koenigsberger und J. Weiss) bei $+50^0$, in Übereinstimmung mit W. Thomson und M. Le Roux, negativen Wert ($-2{,}5$ bis $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ g-cal. pro coul./grad) gefunden haben, und O. Berg[1]) einen bedeutend niedrigeren Wert ($-1{,}6$) erhielt, ergab die neueste Untersuchung von A. Aalderink[2]) bei $50^0$ positiven Wert ($+2{,}2$).

Nach obigem Befunde braucht diese Diskrepanz nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt zu werden, und es kommt sogar als wahrscheinlich vor, daß Aalderings alleinstehendes Resultat für reines Eisen das richtige ist.

e) Zu der Tab. 20 ist noch hinzuzufügen, daß, nach Chwolson[3]), Bestimmungen durch Zusammenführen eines warmen und eines kalten Drahtendes für einige Metalle von Rosing[4]) ausgeführt worden sind. Für Cu, Ag, Au, Sn und Platin-Iridium stimmt das von ihm angegebene Vorzeichen mit dem obigen; für Fe und Pt wurde dagegen (nur) positives gefunden. Ein Blick auf Tab. 20 läßt hervorgehen, daß der genannte Verfasser mit Unrecht eine Parallelität zwischen dem Vorzeichen dieser — von ihm, wie es scheint, auf „Strukturänderung" zurückgeführten — Erscheinung und der Thermokraft ($a$) vermutet. Die Parallelität besteht nicht mit der Thermokraft $dE/dt$, sondern mit $d^2E/dt^2$.

---

1) O. Berg, Götting. Nachr. 141. 1910: Ann. d. Phys. 32. p. 477. 1910.

2) A. Aalderink, Diss. Groningen 1911; Arch. Néerl. 15. p. 321. 1910.

3) O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. Bd. 4, 1. Braunschweig 1908. p. 715.

4) B. L. Rosing, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 30. p. 151. 1898.

### 14. Zwei direkte Anwendungen.

Wir wollen nur noch in diesem Zusammenhange zwei wichtigere Fälle erwähnen, die durch Versuch *15* ihre unmittelbare Erklärung finden.

a) Der eine ist die viel diskutierte Entdeckung von Becquerel[1]) (1829) von der Stromleistung eines einseitig gewärmten, *mit einem Knoten* geschürzten Metalldrahtes.

Von Magnus[2]) wurde nach einigen Versuchen bestimmt behauptet, daß die fragliche Stromerzeugung nur durch vorhandene, wohl beim Biegen entstandene Härtedifferenzen vorgetäuscht seien; diese Meinung ist allgemein in die spätere Literatur übergegangen. Ich möchte nun darauf aufmerksam machen, daß ein einziger, einfacher Knoten *im allgemeinen, wenn Berührung stattfindet, mit mathematischer Notwendigkeit nicht weniger als drei thermoelektrische Drosselpunkte hervorbringen muß.*

Nur an ganz vereinzelten Stellen wird sich ihre Wirkung aufheben können. Im allgemeinen müssen aber beträchtliche, wenn auch — wegen des Vorkommens dreier empfindlicher Punkte — sehr unregelmäßig schwankende Ströme zustande kommen können, die sicher einem Physiker wie Becquerel beobachtbar (wenn auch kaum interpretierbar!) waren.

Ich kann deshalb nicht die Meinung unterdrücken, daß die Kritik Magnus' und seiner Nachfolger nicht genügend begründet war.

b) Der andere zu erwähnende Fall ist die Beobachtung, die vermutlich einem jeden Physiker, der ein spannungsempfindlicheres Galvanometer gehandhabt hat, nicht hat entgehen können: daß bei und nach dem Zusammenführen der Zuleitungsdrähte oft beträchtliche Ausschläge entstehen; eine sonst anzunehmende thermoelektrische Differenz der beiden Drahtenden kann nicht allein für die Wirkung verantwortlich gemacht werden, *da die Ausschläge ebensogut in beiden Richtungen stattfinden.*

Es ist leicht, sich davon zu überzeugen, daß das fragliche Phänomen in erster Linie dadurch verursacht wird, *daß*

---

1) Vgl. etwa G. Wiedemann, l. c. p. 298.
2) G. Magnus, l. c. p. 482.

*beim Zusammenbringen der Drähte ohne weiteres ein thermoelektrisches Drosselkreuz entsteht*; nach dem Hantieren der Drähte ist immer eine Temperaturdifferenz als vorhanden anzunehmen.

Ist das Galvanometer von geringerer Empfindlichkeit (wie ein gewöhnliches Vorlesungsgalvanometer), so genügt die Handwärme nicht mehr. Wenn die Drahtenden aber gekreuzt zusammengehalten werden, so ist die Annäherung des einen oder anderen Endes an eine Zündholz- oder Bunsenflamme ausreichend, um deutliche Ausschläge hervorzurufen. Vorausgesetzt, daß wirklich zwischen den Drahtenden Kontakt stattfindet, ist die Beschaffenheit der Oberfläche im allgemeinen gänzlich belanglos. Der Strom geht (für Kupfer) zum Galvanometer von dem wärmeren Drahtende. Nur bei dickerer Oxydschicht kann die entgegengesetzte Richtung erhalten werden.

*Dies kann sogar ohne weiteres benutzt werden, um die der Zufuhr eines positiven Stromes entsprechende Ausschlagrichtung eines Galvanometers zu bestimmen.*

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

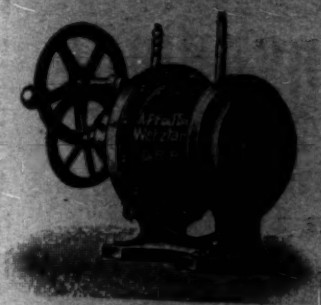
# Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

**Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.**

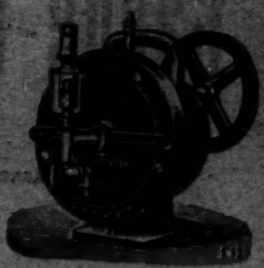
**Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.**

## Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.



System Gaede, D.R.P. angemeldet

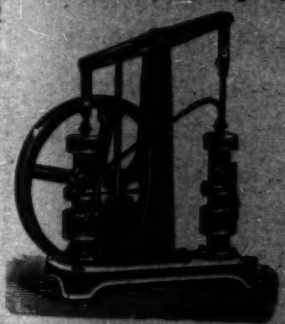


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

**Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.**



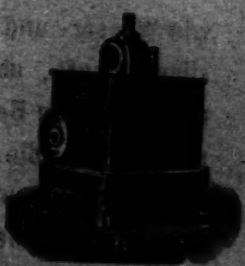
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

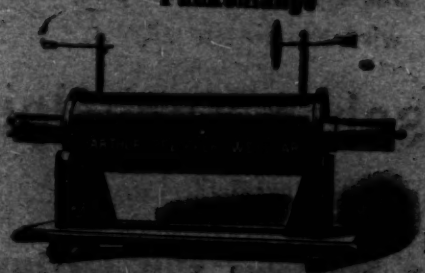
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



**Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge**

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

# Inhalt.


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | O. Lehmann. Die flüssigen Kristalle der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäurehydrate | 81 |
| 2. | Carl Benedicks. Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt. (Fortsetzung.) | 103 |
| 3. | E. Rückert. Brechung und Absorption des Wassers für meterlange elektrische Wellen | 151 |



Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 2.

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 55.

### 1. *Die flüssigen Kristalle der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäurehydrate;* *von O. Lehmann.*

Wie ich schon früher gelegentlich bemerkte[1]), war ich in der Lage, an einem mir von Hrn. Dr. Hakon Sandqvist in Upsala freundlichst überlassenen Präparate oben genannter Sulfosäure seine Beobachtung, daß dieselbe mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kristalle gibt[2]), durch Beobachtung mittels des Kristallisationsmikroskops zu bestätigen. Genauere Untersuchung wurde aber erst möglich, nachdem ich ein reineres, durch Umkristallisieren aus Salzsäure gewonnenes Präparat erhalten hatte. Das Ergebnis neuerdings bei diesem ausgeführter Untersuchungen ist im folgenden kurz zusammengestellt. Das Präparat besteht im festen Zustande aus dünnen, blättchenförmigen Kristallen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. In Salzsäure sind sie nur wenig löslich, in Alkohol leicht, aber unter Zersetzung, wobei sich feine Nädelchen ausscheiden.

Beim Zusammenbringen mit wenig Wasser vereinigen sich die blättchenförmigen Kristalle mit diesem zu einem *schleimig-flüssig-kristallinischen Hydrat*, welches zwischen gekreuzten Nicols eine Fächerstruktur zeigt, wie sie auch in andern Fällen beobachtet wird[3].) Ist zu wenig Wasser zugesetzt, so bleiben natürlich Reste der festen Kristalle übrig; wird die für die Hydratbildung nötige Wassermenge überschritten, so zeigen sich neben den schleimig-flüssigen Kristallen auch die im folgenden beschriebenen tropfbar-flüssigen Kristalle

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **50.** p. 599. 1916; **51.** p. 389. 1916.

2) H. Sandqvist, Arkiv f. Kemi, min. och geol. **6.** Nr. 9. 1916; Kolloid-Zeitschr. **19.** p. 113. 1916.

3) O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904, Taf. 1 Fig. 6, Taf. 2 Fig. 1; Physik. Zeitschrift **17.** p. 250. Fig. 33. 1916, **19.** 76. 1918; Die Lehre von den flüssigen Kristallen, Ergebnisse d. Physiologie **16.** p. 274. Fig. 16. 1917.

des wasserreicheren Hydrats. Indem man durch Prüfung mikroskopischer Proben feststellt, ob die schleimig-flüssig-kristallinische Masse gerade eben homogen geworden ist, wird man quantitativ die Zusammensetzung des Hydrats ermitteln können. Die geringe mir zur Verfügung stehende Substanzmenge ließ eine solche Bestimmung nicht zu.

Beim Erwärmen schmilzt die Masse zur isotropen Flüssigkeit, die wohl z. T. als Lösung der festen Substanz in Wasser zu betrachten ist, da durch Erwärmung Zersetzung des Hydrats eintritt. Beim Erkalten bilden sich die schleimig-flüssigen Kristalle aufs neue; sie scheiden sich aus der Lösung aus, wodurch das chemische Gleichgewicht gestört wird, aber sich durch Neubildung von Hydratmolekülen sofort wiederherstellt, bis die ganze Masse flüssig-kristallinisch geworden ist.

Die einzelnen aus der erkaltenden Lösung sich ausscheidenden schleimig-flüssigen Kristalle haben gewöhnlich unregelmäßige und gerundete Formen, wahrscheinlich weil sie

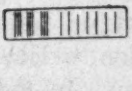


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

sich nicht völlig frei bilden, sondern am Glase haften. Zuweilen erscheinen sie in Form rechteckiger Streifen, deren Dicke, wie aus den zwischen gekreuzten Nicols auftretenden Interferenzstreifen (Fig. 1) (ähnlich denjenigen eines Gipskeils) zu schließen ist, von einem Ende bis zum andern gleichmäßig bis zu Null abnimmt. Die regelmäßig gerundeten Formen sind ellipsoidische Blättchen oder Stäbchen (Fig. 2). Beide zeigen häufig Fächerstruktur, wie aus dem Anblick zwischen gekreuzten Nicols (Figg. 3 u. 4) hervorgeht. Bei Zusatz von etwas Alkohol entstehen zuerst nadelförmige feste Kriställchen, welche sich sodann mit einer regelmäßig orientierten schleimig-flüssig-kristallinischen Schicht bekleiden (Fig. 5), eine regelmäßige Verwachsung, wie solche auch in andern Fällen beobachtet wurde. (Vgl. Erg. d. Physiol. **16**. 341. 1917.

Fig. 5.

Eine ganz auffallende Eigentümlichkeit der schleimig-flüssigen Kristalle unserer Substanz ist ihre große Neigung zur *Zwillingsbildung*, die sich allerdings nicht bei einzelnen Individuen zeigt, sondern darin, daß die großen zusammenhängenden Schichten, wie sie beim Erkalten nach dem Schmelzen entstehen (oder auch durch Abdunsten des Wassers aus der wasserreichen tropfbar-flüssig-kristallinischen Masse), eine eigenartige Streifung zeigen, die an das Auftreten von Zwillingslamellen bei festen Kristallen erinnert. Die Figg. 6 u. 7

Fig. 6.

Fig. 7.

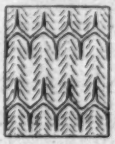


Fig. 8.

zeigen das Aussehen derartiger Zwillingsstrukturen zwischen gekreuzten Nicols, wobei sie besonders deutlich hervortreten. Die Streifung der Lamellen läßt dabei eine Neigung zum Übergang in Fächerstruktur erkennen. Besonders merkwürdig sind die Zickzacklinien, welche die Lamellensysteme begrenzen (Fig. 8). Sie besitzen zuweilen erhebliche Breite, sind also nicht einfache Grenzlinien, sondern anders orientierte, zu den Lamellen gekreuzte flüssige Kristalle, welche deshalb auch

Fig. 9.

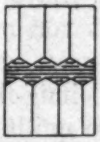


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

mit anderer Helligkeit als letztere hervortreten. Im natürlichen Lichte sieht man nur Andeutungen der Struktur, wie sie die Figg. 9—12 wiedergeben. Die Streifung verschwindet ganz; es treten nur die Lamellengrenzen und die Teile der Zickzacklinien hervor, an welchen sie endigen oder ihren Ausgang nehmen, so daß der Anblick manchmal der paralleler, gleichweit abstehender, abwechselnd entgegengerichteter Pfeile wird (Figg. 11 u. 12).

An Stellen, wo eine solche Zwillingsstruktur nicht vorhanden ist, kann sie durch Deformation der Masse hervorgerufen werden. Es tritt dann zwischen gekreuzten Nicols eine scheinbare Fältelung hervor, derart, daß beim Drehen des Präparates abwechselnd die einen und dann die andern Lamellen dunkel erscheinen. Bei langsamem Fließen der Masse kann die Fältelung außerordentlich fein werden (Fig. 13). Ähnlich wie dies in anderen Fällen beobachtet wurde [1]), ordnen sich also auch hier bei Deformation die Moleküle immer in gerade Reihen, obschon *konische Strukturstörungen* so wie bei anderen schleimig-flüssigen Kristallen *nicht auftreten*; jedenfalls deshalb, weil die Substanz nicht hemimorph kristallisiert. Die Bildung dieser Zwillingsstrukturen beim Fließen der Masse erweckt den Eindruck, als blieben einzelne Gebiete bei der Verschiebung stehen und bröckelten nur nach und nach ab, stellten sich aber bei der Rückverschiebung durch Wiederansetzen der abgebröckelten Teile in richtiger Stellung in gleicher Homogenität wie zuvor wieder her. Jedenfalls sieht man Unstetigkeitslinien verschieden bewegte Gebiete trennen, die Strömungslinien können also nicht so verlaufen wie bei isotropen schleimigen Flüssigkeiten, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die schleimig-flüssigen Kristalle auch anisotrop sind hinsichtlich der inneren Reibung.[2])

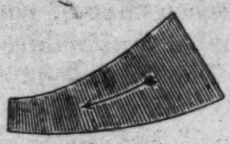


Fig. 13.

Zur Beobachtung der *tropfbar-flüssigen Kristalle* benutzt man am zweckmäßigsten die meist von mir verwendeten uhrglasförmigen Deckgläser.[3]) Läßt man zu einer unter einem solchen vorhandenen Schicht des schleimig-flüssig-kristallinischen Hydrats etwas Wasser zufließen, so quillt ersteres zu tropfbarflüssigem Hydrat auf, welches sich erst bei weiterem reichlichem Zusatz von Wasser in letzterem auflöst.

Die Grenze zwischen den beiden Hydraten ist nicht scharf. Man sieht bei fortschreitendem Eindringen des Wassers die Grenzlinien zwischen den verschieden orientierten schleimigflüssigen Kristallen unter Umbildung und Zerbröckelung in

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. p. 761. 1915.

2) Vgl. auch Ph. Forchheimer, Hydraulik p. 24. 1914.

3) O. Lehmann, Molekularphysik 1. p. 121. Fig. 77. 1888; Das Kristallisationsmikroskop, p. 5. Braunschweig 1910.

Spurlinien der tropfbar-flüssigen Kristalle übergehen. Die besprochene Zwillingsstruktur verschwindet. Beim Fließen der Masse ist natürlich die Strömungsgeschwindigkeit in dem tropfbar-flüssigen wasserreicheren Hydrat bedeutend größer als in dem schleimig-flüssigen; eine scharfe Grenze ist aber auch hierbei nicht zu beobachten. Demgemäß ist anzunehmen, daß die beiden Hydrate miteinander *Mischkristalle* bilden und hierdurch nahezu *stetiger Übergang* zwischen beiden ermöglicht wird. Die geringe Breite der Mischzone läßt aber weiterhin schließen, daß die Mischung nur in beschränktem Maße stattfinden kann, also eine Mischungslücke besteht und von einem vollkommen stetigen Übergang der schleimig-flüssigen in die tropfbar-flüssigen Kristalle nicht gesprochen werden kann. Das ist auch deshalb ganz unwahrscheinlich, weil von dem erwähnten Streben nach Bildung geradliniger Molekülreihen (ebenso wie in anderen Fällen auch hier) bei den tropfbar-flüssigen Kristallen nichts zu bemerken ist. Auch die Kristalltropfen sind somit, insbesondere in der Nähe der Umwandlungstemperatur in die schleimig-flüssig-kristallinische Modifikation, als Mischungen mit dieser aufzufassen, was sich in erheblicher Größe des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung kundgeben dürfte. Der Wassergehalt des tropfbar-flüssig-kristallinischen Hydrats wird sich dadurch bestimmen lassen, daß man so viel Wasser zusetzt, bis sich bei mikroskopischer Prüfung die ersten Spuren von isotroper Lösung zeigen. Für solche Messungen sind natürlich größere Mengen der Substanz nötig, als sie bisher zur Verfügung stehen.

Die Änderung der Löslichkeit der Kristalltropfen mit der Temperatur ist eine sehr beträchtliche, wahrscheinlich weil, wie schon bemerkt, mit steigender Temperatur teilweise Wasserabspaltung (Dissoziation) bei sinkender Wasseraufnahme (Assoziation) stattfindet.

Zur Beobachtung einzelner *freier Kristalltropfen* setzt man am besten unter Verwendung eines uhrglasförmigen Deckglases so viel Wasser (unter Verreibung mittels des Deckglases) zu, daß fast die ganze Masse sich in isotrope Lösung verwandelt. Nun erwärmt man schwach, bis auch die letzten Reste der Substanz sich gelöst haben, und läßt wieder abkühlen. Nach einiger Zeit bildet sich dann an den Stellen größter Konzentration ein dichter Niederschlag kleiner Kristall-

tröpfchen, die sich rasch zu größeren vereinigen. Dabei zeigt sich eine außerordentlich lebhafte *Wimmelbewegung*, die, wie die nähere Untersuchung lehrt, dadurch bedingt ist, daß die mit dem Glase in Berührung kommenden Kristalltröpfchen heftig auf demselben zu einer sehr dünnen Schicht zerfließen. Meist sieht man diese *auf dem Glase sich ausbreitende dünne Schicht dem Tröpfchenniederschlag bereits vorauseilen*, so daß die Beobachtung der Tröpfchen zwischen gekreuzten Nicols erheblich erschwert ist, insofern sie nicht im freien Dunkelfelde auftreten, sondern über dieser dem Glase adhärierenden Schicht, die durch Bildung von Kern- und Konvergenzpunkten mannigfach gestört ist und deshalb nicht gleichmäßig hell erscheint. Unter günstigen Umständen kann man aber auch die Kristalltropfen allein freischwebend erhalten und sieht dann ähnliche Schlieren und Schattierungen wie bei anderen Kristalltropfen, doch habe ich *nie eine Trennungslinie* oder Zwillingsebene wie z. B. bei Paraazoxyphenetol[1]) sehen können.

Im natürlichen Lichte erscheint in erster Hauptlage, d. h. wenn die Symmetrieachse in der Sehrichtung liegt, in der Mitte ein heller (Fig. 14) bzw. dunkler (Fig. 15) Kernpunkt, je nachdem der Mikroskoptubus hoch oder tief steht, d. h. je nachdem man auf den (oben liegenden) Brennpunkt der Strahlen einstellt oder nicht. In zweiter Hauptlage (bei quer zur Sehrichtung stehender Symmetrieachse) ist bei hoch- bzw.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

tiefstehendem Tubus der Anblick der in Fig. 16 bzw. 17 dargestellte. Für Zwischenstellungen zeigt sich eine gewisse Einseitigkeit, die auf schwache, schraubenförmige Verdrehung der Struktur schließen läßt (vgl. l. c. p. 418, Fig. 353). Das Hervortreten eines *Fadens*, wie in anderen Fällen, ist indes *nicht zu bemerken* (Fig. 18). Bei Anwendung von polarisiertem Lichte gehen z. B. die Figg. 14 u. 15 über in Figg. 19 u. 20;

1) O. Lehmann, Ergebnisse der Physiologie 16. p. 410. 1917.

analoge Änderungen erleiden die übrigen, doch sind diese Änderungen kaum zu bemerken, so daß die Doppelbrechung nur schwach sein kann.

Der Anblick zwischen gekreuzten Nicols ist in I. bzw. II. Hauptlage der in Figg. 21 u. 22 dargestellte. In der letzteren Stellung sollte eigentlich der spindelförmige Kern dunkel erscheinen, da er wohl ebenso wie in anderen Fällen aus *regellos gelagerten* Molekülen besteht (l. c. p. 410 u. 442, Fig. 409), wie auch die Durchschnittsfigur 23 andeutet, bei welcher die Striche die Richtung der blättchenförmig gedachten Moleküle darstellen.

Der Übergang vom isotropen Kern zum halbisotropen Mantel kann aber kein schroffer sein; die Struktur des Mantels

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

muß also an der Grenze verdreht werden, so daß nicht mehr geradlinig-, sondern elliptisch- oder zirkularpolarisiertes Licht austritt. Annähernd scheint letzteres der Fall zu sein, da sich die Helligkeit der Spindel (Fig. 22) beim Drehen des Präparates wenig ändert.

Bei Parallelstellung der Nicols geht das schwarze Kreuz von Fig. 21 naturgemäß in ein weißes über, und in zweiter Hauptlage ist der Tropfen bei symmetrischer Stellung hell, bei Zwischenstellung wird die Spindel dunkelbraun. Bei Verdrehung der Nicols um 45° kann der Tropfen in II. Hauptlage ganz dunkel erscheinen, was auf entsprechende Drehung der Polarisationsebene schließen läßt.

Zwischen Objektträger und Deckglas *gepreßte Tropfen* zeigen, wenigstens solange sie dünn und klein sind, ebenfalls ähnliche Struktur wie solche anderer Substanzen, d. h. an zwei gegenüberstehenden Enden eines Durchmessers befinden sich *halbe Kernpunkte*, gegen welche die Molekülachsen konvergieren (l. c. p. 427, Fig. 380). Zwischen gekreuzten Nicols sieht man deshalb, wenn die Verbindungslinie der beiden Kernpunkte (Pole) mit einer Nicoldiagonale zusammenfällt, ein schwarzes Kreuz gemäß Fig. 24; falls sie unter 45° da-

gegen geneigt ist, schwarze Büschel wie bei Fig. 25. Bei parallelen Nicols werden die hellen Stellen der vorigen Figuren durch braunviolette ersetzt (bei den dünnsten Tropfen durch gelbbraune), die schwarzen durch weiße, wie die Figg. 26

Fig. 24.

Fig. 25.

Fig. 26.

Fig. 27.

u. 27 andeuten. Dreht man den zum Analysator (dessen kurze Diagonale vertikal gerichtet ist) gekreuzten Polarisator um 45° im Sinne des Uhrzeigers, so werden die dunklen Büschel

Fig. 28.

Fig. 29.

einseitig wie bei Fig. 28, bei entgegengesetzter Drehung wie bei Fig. 29. (Kreuzschraffierung = Schwarz, einfache = Violettbraun.)

Auch die Erscheinungen beim Zusammenfließen solcher gepreßter Tropfen gleichen ganz den bei anderen Substanzen

Fig. 30.

Fig. 31.

Fig. 32.

beobachteten. Beispielsweise resultiert beim Zusammenfließen zweier Tropfen in paralleler Stellung (Fig. 30) ein Doppeltropfen (Fig. 31), welcher zwischen den vier halben Kern-

Fig. 33.

Fig. 34.

Fig. 35.

punkten zwei halbe Konvergenzpunkte aufweist, und demgemäß zeigen sich zwischen gekreuzten Nicols schwarze Streifen

wie bei den Figg. 32 u. 33 bzw. den Figg. 34 u. 35. Sind die zusammenfließenden Tropfen unsymmetrisch, so gilt gleiches auch für den entstehenden Doppeltropfen (Figg. 36—39);

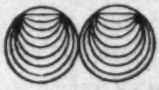


Fig. 36.

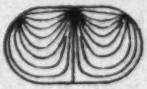


Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

fließen symmetrische Tropfen nicht in paralleler, sondern gegeneinander geneigter Orientierung zusammen, so erhält man ebenfalls einen unsymmetrischen Doppeltropfen (Figg. 40 bis 43). Durch Vereinigung von zwei solchen Doppeltropfen

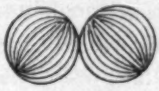


Fig. 40.

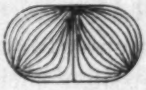


Fig. 41.

Fig. 42.

Fig. 43.

in entgegengesetzter Lage, oder von vier Tropfen entsteht ein symmetrischer vierfacher Tropfen (Figg. 44—46).[1]) Solche gepreßte Tropfen sind natürlich nicht kugelförmig wie die freischwebenden, sondern runde Scheiben, die beiderseits am

Fig. 44.

Fig. 45.

Fig. 46.

Glase anliegen oder bei größerem Abstande der Glasplatten Zylinder, wie man leicht erkennen kann, wenn man die beiden Glasplatten etwas gegeneinander verschiebt. Bereits oben wurde nun erwähnt, daß das Glas eine besonders starke adsorbierende Wirkung auf die Substanz ausübt[2]); man wird

---

1) Die Figuren entsprechen Beobachtungen bei Paraazoxyphenetol, wie sie in den Photographien „Flüssige Kristalle" 1904, Taf. 13, Figg. 2, 3 u. 4 und Taf. 17 Fig. 2 und „Lehre von den flüssigen Kristallen" 1917, p. 429, Fig. 383 u. 384, wiedergegeben sind. Bei der vorliegenden Substanz ist die Beobachtung schwieriger, doch glaube ich dieselben Formen gesehen zu haben.

2) Beim Fließen in einer Kapillare ist in der Achse die größte Geschwindigkeit an der Wand Null.

somit erwarten können, daß ähnlich wie in anderen Fällen *Anschmiegung* eintritt, somit auch Tropfen zu beobachten sein müßten, die zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheinen (l. c. p. 432, Fig. 393 und p. 458 u. ff.).

Tatsächlich beobachtet man solche; sie sind indes nicht schwarz, sondern nur *blaugrau* und *bleiben so beim Drehen des Präparates. Sie ändern aber ihre Farbe beim Drehen des Analysators* wie eine die Polarisationsebene drehende Quarzplatte. Bei parallelen Nicols erscheinen sie in der komplementären hellgelben Farbe. Vermutlich ist die Substanz nicht optisch einachsig, und die Drehung der Polarisationsebene ist durch Übereinanderschichtung verschieden orientierter Molekülblättchen bedingt.

Man muß sich vorstellen, daß die dem Glase anliegenden Moleküle sich dem Glase parallel richten, während die übrigen ihre normalen Stellungen beizubehalten suchen, so daß vom Glase gegen die freie Oberfläche des Tropfens hin Übergänge entstehen, welche eine Zirkularpolarisation und Drehung der Polarisationsebene hervorrufende *Schraubenstruktur* wie in ähnlichen Fällen[1]) ausmachen.

Daß Kristalltropfen mit derart ungleichmäßiger Struktur auftreten können, habe ich schon früher beobachtet[2]), in der Weise, daß infolge von Anschmiegung an das Glas plötzlich die Interferenzfarbe ohne Änderung der Dicke oder der Doppelbrechung der Substanz in einem Teil des Tropfens auf eine niedrigere Ordnung heruntergeht, weshalb ich anfänglich eine polymorphe Umwandlung zu sehen glaubte. Vermutlich wird sich auch in diesen früher beobachteten Fällen entsprechende Drehung der Polarisationsebene usw. nachweisen lassen.

Wie bei Paraazoxyanisol mit Paraazoxyzimtsäureäthylester kann man auch bei dem neuen Stoffe scheibenförmige Tropfen beobachten, welche nur soweit sie das Glas berühren gleichförmig grau erscheinen und *beim Drehen grau bleiben*, am Rande dagegen wie normale Tropfen die Reste des schwarzen Kreuzes auf hellem Ring zeigen (Fig. 47) oder bei parallelen

1) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911, p. 222, Anm. 2; Ann. d. Phys. **51**. p. 358. Fig. 7. 1916; **52**. p. 449. Fig. 5. 1917.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. **16**. p. 160. 1905; Die scheinbar lebenden Kristalle, p. 36. Fig. 51. 1907

Nicols die Reste des weißen Kreuzes auf farbigem Ring (Fig. 48). Auch das Umgekehrte kommt vor, daß in der Mitte des Tropfens das schwarze Kreuz zwischen gekreuzten Nicols normal erscheint, gegen den Rand hin aber in graue Felder ausläuft

Fig. 47.

Fig. 48.

Fig. 49.

(Fig. 49). Auch die stark gepreßten Tropfen, welche nicht einen ganzen Kernpunkt in der Mitte, sondern zwei gegenüberstehende halbe am Rande haben, verhalten sich ähnlich, insofern die von diesen Punkten ausgehenden schwarzen Büschel zwischen gekreuzten Nicols in graue Felder übergehen können. Die schwarzen Büschel können sich dabei auf *schwarze Punkte* zusammenziehen, die bei Parallelstellung der Nicols in *weiße Punkte* übergehen. In einem bestimmten Falle war der Anblick zwischen gekreuzten Nicols der in Fig.g 50 u. 51 dargestellte, wobei die Schraffierung blaugraue, die Punktierung

Fig. 50.

Fig. 51.

Fig. 52.

Fig. 53.

Fig. 54.

rötlichgelbe Farbe bedeutet. Wurde der Polarisator, dessen kurze Diagonale von links nach rechts gerichtet war, um 45° entgegen dem Uhrzeiger gedreht, so änderte sich wenig; erfolgte aber die Drehung um 45° im Sinne des Uhrzeigers, so wurde der Anblick der in Figg. 52 u. 53 wiedergegebene, wobei Schraffierung rein blaue Farbe bedeutet und die weißen Felder wirklich weiß sind. Durch weitere Drehung um 45°, d. h. bis zur Parallelstellung der beiden Nicols, änderte sich das Aussehen der Tropfen nur wenig.

Sehr häufig hat man Gelegenheit, das Zusammenfließen von angeschmiegten Tropfen mit nicht angeschmiegten zu beobachten. Beispielsweise zeigt Fig. 54 einen Tropfen, dessen obere Hälfte fast normale Struktur besitzt und deshalb bei gekreuzten Nicols einen am Anfang schwarzen, an der breiteren

Seite grauen Büschel aufweist, der beim Drehen des Präparates (wie bei Fig. 25) in zwei hyperbelartige Büschel zerfällt, während die untere Tropfenhälfte gleichmäßig bläulichgrau erscheint und ihr Aussehen bei Drehung des Präparates nicht ändert. Beide sind durch eine Spurlinie voneinander getrennt, welche bei gekreuzten Nicols dunkel, bei parallelen hell erscheint und möglicherweise ein Gebiet regelloser Molekularanordnung darstellt, ähnlich der Spindelschliere normaler Kristalltropfen (Fig. 23), weshalb sie sich optisch isotrop verhält.

Auch beim Zusammenfließen zweier angeschmiegter, gleichförmig grau erscheinender Tropfen kann sich eine Spurlinie bilden (Fig. 55), woraus man schließen muß, daß die Struktur der beiden Tropfen trotz des gleichen Aussehens eine verschiedene ist. In der Tat tritt beim Drehen des Analysators ein Farbenwechsel wie bei einer aus Rechts- und Linksquarz

Fig. 55.

Fig. 56.

Fig. 57.

Fig. 58.

bestehenden Doppelplatte ein (Fig. 56), so daß entgegengesetzte Drehung der Polarisationsebene in beiden Tropfenhälften vorliegen muß, also entgegengesetzte Schraubenstruktur.

Nicht immer ist die Anschmiegung eine gleichmäßige. Man beobachtet nicht selten Tropfen, deren zwischen gekreuzten Nicols auftretende schwarze Streifen gewissermaßen graue Flecken haben (Fig. 57). Offenbar sind diese Flecken Orte, wo Anschmiegung und infolgedessen Drehung der Polarisationsebene auftritt, während an den übrigen Stellen, vielleicht infolge von Verunreinigung oder anderer Beschaffenheit der Glasoberfläche, die Anschmiegung ausbleibt.

In sehr auffälliger Weise zeigt sich bei der vorliegenden Substanz die schon früher bei anderen flüssigen Kristallen beschriebene Erscheinung der *inneren Lösung* und *Schmelzung*.[1])

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904, Taf. 1 Fig. 3; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. Nr. 22, Taf. 4 Fig. 34. 1911; Ann. d. Phys. **35**. p. 212. Fig. 23, p. 214 Fig. 28. 1911; Erg. d. Physiol. 342; Phys. Zeitschr. 19 89. 1918.

Es ist kaum möglich, einen Tropfen oder selbst eine ausgedehnte Schicht längere Zeit zu beobachten, ohne Störung durch darin auftretende Tropfen isotroper Lösung. Ausgedehnte homogene Schichten verwandeln sich hierdurch in eine Art flüssig-kristallinisches Netz von zuweilen sehr gleichförmiger Beschaffenheit. Die sich ausscheidenden Tröpfchen sind am Rande, wo die Schicht gegen die isotrope Lösung angrenzt, am größten (Fig. 58) und werden gegen das Innere zu immer kleiner, vermutlich, weil in der Nähe der Oberfläche der Gehalt an isotropem Lösungsmittel am größten ist. Es macht den Eindruck, als habe die flüssig-kristallinische Masse auch ohne Änderung der Temperatur die Fähigkeit, die in ihr in Lösung enthaltene isotrope Flüssigkeit allmählich in Form von Tröpfchen auszupressen, was an das Selbstreinigungsvermögen[1]) erinnert, welches in Beziehung steht zu der Kristallisationskraft[2]), die wohl eine Wirkung der molekularen Richtkraft ist. Die sich hier drehenden Moleküle wirken wie Exzenter.

Die Struktur am Rande solcher Löcher in homogenen Schichten entspricht derjenigen am Rande gepreßter Tropfen[3]), d. h. es finden sich an gegenüberliegenden Stellen halbe Konvergenzpunkte, deren Verbindungslinie dieselbe Richtung hat wie

Fig. 59.

Fig. 60.

Fig. 61.

Fig. 62.

die der halben Kernpunkte am Umfange des Tropfens. Dem entsprechen auch die optischen Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicols (Figg. 59 u. 60) sowie bei parallelen (Figg. 61

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11.** p. 44. 1910; Umschau **14.** p. 951. 1910; Ann. d. Phys. **47.** p. 832. 1915.

2) Derselbe, Molekularphysik **1.** p. 345. 1888; Flüssige Kristalle 1904, p. 137. W. Bornhardt, Arch. f. Lagerstättenforsch. 1910, p. 213. W. Bruhns u. W. Mecklenburg, Jahrb. d. n. geol. Ver. Hannover. **6.** p. 92. 1913. G. F Becker u. A L. Day, Centralbl. f. Min. 1916. p. 337.

3) Derselbe, Wied. Ann. **40.** p. 415. Fig. 65 u. 66. 1890; Flüssige Kristalle 1904, p. 68. Figg. 194 u. 195. 1904.

u. 62) Nicols. Sie gewähren namentlich im letzteren Falle (die Schraffierung bedeutet blau) einen sehr hübschen Anblick, wenn zahlreiche solcher Löcher regelmäßig verteilt sind und gleiche Größe haben.

Das Zusammenfließen der Tropfen vollzieht sich nur träge, ein Zeichen verhältnismäßig großer innerer Reibung, die wohl dadurch bedingt ist, daß sie etwas von dem schleimig-flüssig-kristallinischen Hydrat in Lösung enthalten. In Übereinstimmung hiermit zeigen diese Kristalltropfen ähnlich wie die schleimig-flüssigen Kristalle *erzwungene Homöotropie.* Man kann durch gegenseitiges Verschieben von Objektträger und Deckglas Parallelrichtung der gepreßten Tropfen bewirken; denn diese stellen sich so, daß *die Verbindungslinie der Pole* (der halben Kernpunkte) *senkrecht zur Verschiebungsrichtung wird* (Fig. 63). Auf Grund des früher herangezogenen Vergleiches mit Lenkrollen könnte man daraus schließen, daß die Moleküle Blättchen sind, deren Flächen senkrecht zu den die beiden Pole verbindenden Linien stehen, wie es schon oben (Fig. 23) angenommen wurde.

Stellt man unter linsenförmigem Deckglas durch Hin- und Herschieben desselben eine homogene Schicht her, so zeigt diese zwischen gekreuzten Nicols Newtonsche Ringe, die aber nicht wie die homogenen Kristallschichten überall gleich hell erscheinen, sondern aus *zwei blassen und zwei*

Fig. 63.

Fig. 64.

*intensiv farbigen Quadranten* bestehen (Fig. 64). Die letzteren liegen in der Verschiebungsrichtung. Ihre Entstehung ist auf teilweise Anschmiegung der Masse an das Glas zurückzuführen, welche Schraubenstruktur hervorruft, so daß sich unter die doppelbrechende Platte gewissermaßen eine die Polarisationsebene des Lichtes drehende Platte schiebt, welche im betrachteten Quadrantenpaar die Interferenzfarben verstärkt, im anderen schwächt.

Die durch Zusammenfließen zahlreicher Tropfen ent-

stehenden zusammenhängenden Schichten zeigen zwischen gekreuzten Nicols schwarze Streifen, ähnlich den zusammenhängenden Schichten von Paraazoxyphenetol usw. Die genauere Untersuchung lehrt aber, daß doch ein wesentlicher Unterschied besteht, welcher auch von vornherein zu erwarten ist. Bei der letzteren Substanz ist das Auftreten der Streifen, wie meine früheren Untersuchungen gezeigt haben, hauptsächlich Folge der Entstehung der tropfbar-flüssigen Kristalle aus festen durch Erwärmen[1]), wobei sich am Glase anisotrope Häutchen ausbilden, deren Moleküle orientierend auf die übrigen einwirken. An der Grenze zweier solcher Häutchen treten „Spurlinien", d. h. Gebiete von abweichender Orientierung auf, welche eine mittlere zwischen den der angrenzenden Felder ist. Hat eine Spurlinie oder ein Faden Enden, so ist hier die Anordnung der Molekülachsen eine strahlige bzw. hyperbelartige, namentlich wenn sich die Spurlinie durch Ablösung der Masse vom Glase zu einem Spurstreifen verbreitert. Solche Unstetigkeitspunkte der Struktur bezeichnete ich als „halbe" Kern- bzw. Konvergenzpunkte. Durch Vereinigung solcher können „ganze" Kern- bzw. Konvergenzpunkte entstehen, welche zwischen gekreuzten Nicols als Mittelpunkte schwarzer Kreuze leicht erkennbar hervortreten.

Da die tropfbar-flüssigen Kristalle der hier besprochenen Substanz nicht durch Umwandlung aus festen beim Erhitzen entstehen, liegt natürlich kein Grund zur Entstehung von Spurlinien und Kern- bzw. Konvergenzpunkten vor; die Kreuze zwischen gekreuzten Nicols fehlen deshalb. Immerhin kann man aber doch *schwarze Streifen* beobachten, welche dem Vorhandensein *halber Kern- und Konvergenzpunkte* entsprechen.

Ihre Entstehung läßt sich auf die Vorgänge beim Zusammenfließen von Tropfen zurückführen; wie sie bereits oben in den Figg. 30—46 dargestellt wurden. Befinden sich zwei einfache gleichbeschaffene Tropfen nicht wie bei Fig. 30 nebeneinander, sondern hintereinander, d. h. liegen sie so, daß die Verbindungslinie der Pole des einen die Verlängerung der Verbindungslinien der Pole des anderen bildet, so entsteht beim Zusammenfließen ein gleichartiger, homogener Tropfen, indem zwei der vier halben Kernpunkte verschwinden und

---

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **52.** p. 445. 1917.

die schwarzen Streifen sind schließlich dieselben wie bei den ursprünglichen Tropfen.

Vereinigen sich nun aber die Tropfen in gekreuzter Stellung (Fig. 65), so muß offenbar eine Störung auftreten, und diese besteht darin, daß zwar zwei halbe Kernpunkte am

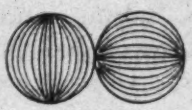


Fig. 65.

Fig. 66.

Fig. 67.

Fig. 68.

Rande verschwinden, dafür aber ein halber Kern- und Konvergenzpunkt im Innern neu auftreten (Fig. 66). Zwischen gekreuzten Nicols ist dann der Anblick der in Figg. 67 u. 68 wiedergegebene. Die Fig. 69 zeigt die Struktur in der Umgebung des halben Konvergenzpunktes, wie sie sich daraus ergibt, daß die schwarzen Streifen bei Drehung des Präparates mit *dreifacher Geschwindigkeit in gleicher Richtung* mitwandern, Fig. 70 die Struktur in der Umgebung des halben Kernpunktes, dessen schwarze Büschel mit *derselben Geschwindigkeit, aber in entgegengesetztem Sinne* mit dem Präparate sich drehen. Von den gewöhnlichen halben Konvergenzpunkten, bei welchen die Gabelzinken 90° miteinander bilden, so daß die anderen beiden Winkel je 135° messen, unterscheiden sich die hier auftretenden dadurch, daß die Strahlen 120°

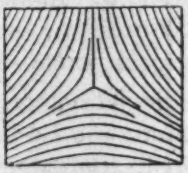


Fig. 69.

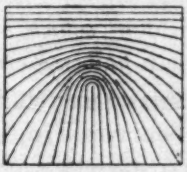


Fig. 70.

miteinander bilden, wie eben aus der genannten dreifachen Größe der Drehungsgeschwindigkeit folgt. Vermutlich ist dieser Unterschied indes kein prinzipieller; es werden sich wohl auch Übergänge zur gewöhnlichen Struktur finden; genaue Prüfung ist nicht gut möglich. Die Erscheinungen beim Drehen des Präparates zwischen *gekreuzten Nicols* sind in

den Figg. 71 a—d dargestellt, die bei *parallelen Nicols* (kurze Diagonale der Nicols links-rechts), in Fig. 72 a—d (die Schraffierung bedeutet violett). Bei Drehung des Analysators aus

Fig. 71 a—d.

der gekreuzten Stellung entgegen dem Uhrzeiger um 45° nähern sich die Bilder denjenigen der Fig. 72; gleiche Drehung im Sinne des Uhrzeigers bedingt geringe Änderung.

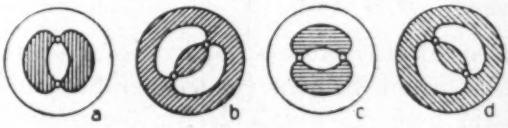



Fig. 72 a—d.

Bei Bildung ausgedehnter Schichten durch Zusammenfließen zahlreicher Tropfen bilden sich ganze Serien oder

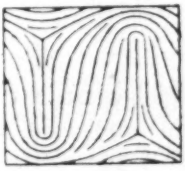


Fig. 73.

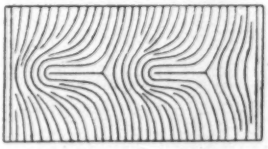


Fig. 74.

anders geartete Zusammenstellungen solcher Paare von halben Kern- und Konvergenzpunkten, wie deren zwei in den Figg. 73 u. 74 bezüglich der Struktur und die erste davon in den Figg. 75

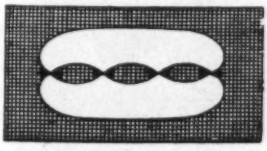


Fig. 75.

Fig. 76.

u. 76 bezüglich des Aussehens zwischen gekreuzten Nicols dargestellt sind.

Im allgemeinen sind die schwarzen Streifen nicht wie bei den flüssig-kristallinischen Schichten des Paraazoxyphenetols, welches keine Anschmiegung an das Glas zeigt, gleichmäßig schwarz, sondern durch scharf umgrenzte graue Flecken (vgl. Fig. 57) unterbrochen, nämlich überall da, wo Anschmiegung stattgefunden hat. Bei gleichmäßiger Anschmiegung

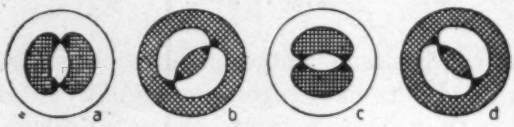



Fig. 77 a—d.

auf der ganzen Fläche hat man sich wieder eine die Polarisationsebene drehende Schicht (wegen der Schraubenstruktur) untergelagert zu denken, so daß die Auslöschungen bei anderer

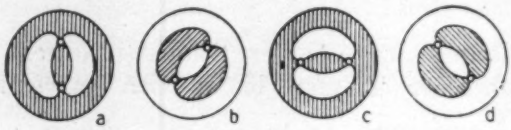



Fig. 78 a—d.

Stellung des Präparates erfolgen. Beispielsweise zeigen die Figg. 77 a—d die Erscheinungen für ein einzelnes Punktepaar bei gekreuzten, die Figg. 78 a—d bei parallelen Nicols;

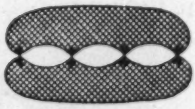


Fig. 79.

Fig. 80.

die Figg. 79 u. 80 für zwei hintereinander befindliche Punktepaare bei gekreuzten, die Figg. 81 u. 82 bei parallelen Nicols. Kreuzschraffierung bedeutet bei diesen Figuren ebenso wie

bei den früheren schwarz, einfache Schraffierung blau, violett oder braun (je nach der Dicke des Präparates), Punktierung (bei den früheren nn folgenden Figuren) gelb oder rotgelb.

Noch komplizierter werden natürlich die Erscheinungen, wenn die Nicols weder gekreuzt noch parallel, sondern unter

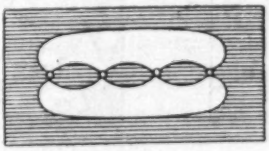


Fig. 81.

Fig. 82.

einem anderen Winkel, z. B. unter 45°, gegeneinander verdreht sind. Man kann so sehr prächtige, ungewohnte Farbenerscheinungen erhalten, die sich aber alle zwanglos aus der angegebenen Struktur ableiten lassen, so daß weitere Darlegung unnötig erscheint.

Die Linie, welche den halben Kern- und Konvergenzpunkt zweier aufeinanderfolgender Punktepaare miteinander verbindet, ist hinsichtlich der Struktur identisch mit den als Spurlinien bezeichneten Linien. Durch Verbreiterung des Gebietes kann daraus, wie Fig. 83 andeutet, eine in sich geschlossene Spurlinie entstehen, welche Gebiete von verschiedener Orientierung voneinander scheidet. Bei dickeren Schichten, welche Schraubenstruktur wegen Anschmiegung besitzen, findet man solche Spurlinien häufig. Beträgt die Phasendifferenz der austretenden Strahlen 90°, so daß das austretende Licht zirkularpolarisiert ist und das Präparat zwischen gekreuzten Nicols *weiß* erscheint, so ist die *Spurlinie schwarz*. Beim Drehen des Präparates wird abwechselnd die eine Hälfte rotgelb, die andere violett, wenn das *Präparat* um 45° gegen die Stellung Fig. 83 steht; doch können die Spurlinien auch in jeder Stellung schwarz erscheinen oder umgekehrt *weiß auf dunklem Felde*, wenn die Nicols parallel sind. Es kommt aber auch vor, daß dunkle Spurlinien streckenweise durch helle unterbrochen sind, welche erst beim Drehen des Präparates dunkel werden.

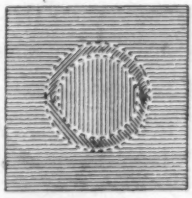


Fig. 83.

In der Regel haben die Spurlinien sehr verwickelte Form, wie beispielsweise die Figg. 84 u. 85 (mit isotropen Tröpfchen) zeigen, und die von einer Spurlinie eingeschlossene Fläche

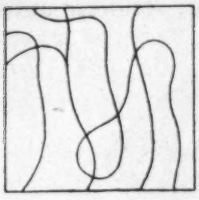


Fig. 84.

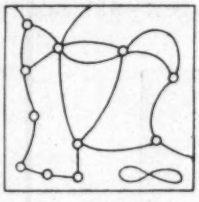


Fig. 85.

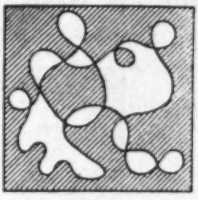


Fig. 86.

zeigt andere Interferenzfarbe als die umgebende, wie in Fig. 86 durch Schraffierung angedeutet ist.

Ferner haben die Spurlinien häufig ein sehr buntes Aussehen, indem ihrer Länge nach abwechselnd rechts und links komplementäre Farben auftreten (Figg. 87 a b für gekreuzte, Figg. 88 a b für parallele Nicols), vergleichbar den farbigen Treppenbildungen bei Fäden in anderen tropfbar-flüssig-kristallinischen Stoffen, die auf abwechselnde Bildung von Additions- und Subtraktionsfarben zurückzuführen sind.[1])

Im Grunde dürfte hier die Ursache eine ähnliche sein, insofern die Trennungsfläche der beiden optisch sich ver-

Fig. 87 a u. b.

Fig. 88 a u. b.

schieden verhaltenden Gebiete nicht vertikal, sondern abwechselnd nach der einen und anderen Seite schief ist, d. h. daß die beiden Gebiete in Keilform derart übereinandergreifen, daß abwechselnd das eine und das andere oben bzw. unten ist. Durch diese bunten Verzierungen der Spurlinien wird die Farbenpracht der Präparate natürlich noch wesentlich gesteigert.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 464. 1917.

Zusammenfassend kann man sagen: die 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure besitzt ein wasserärmeres schleimig-flüssig-kristallinisches und ein wasserreicheres tropfbar-flüssig-kristallinisches Hydrat, welche in beschränktem Maße flüssige Mischkristalle bilden können. Diese Hydrate entsprechen den kristallwasserhaltigen festen Kristallen, sind somit als Molekularverbindungen der Substanz mit Wasser aufzufassen. Die ältere Theorie der Kristallwasserverbindungen, nach welcher diese ineinandergestellte Raumgitter der wasserfreien Substanz und von Eis sein sollen, ebenso die neuere Atomgruppierungstheorie, nach welcher Raumgitter aus einzelnen Atomen der wasserfreien Substanz und von Wasser ineinandergestellt sein sollen, lassen sich nicht anwenden, weil Raumgitter nicht vorhanden sind und Übertragung der Ansicht auf die tatsächlich auftretenden komplizierteren Strukturen nicht möglich ist. Die Untersuchungen sprechen also in dieser Hinsicht für meine Theorie der molekularen Isomerie der Modifikationen und Aggregatzustände eines Stoffes. Nach dieser sind amorphe Körper immer Gemische mehrerer Molekülarten[1]), während sie nach der alten *Identitätstheorie* regellose Zusammenlagerungen *derselben* Moleküle sein sollen, aus welchen die Kristalle bestehen. Nach der *Atomgruppierungstheorie*[2]) sollen *stetige Übergänge* von den amorphen zu den kristallinischen Körpern möglich sein und die flüssigen Kristalle, welche Rinne deshalb „Fastkristalle" nennt (ähnlich wie ich selbst früher gelegentlich den Ausdruck „Pseudokristalle" gebrauchte), sollen derartige Übergänge darstellen, gewissermaßen kolloidale Aggregate kleinster Kriställchen, d. h. von Molekülen. Die hier untersuchte Substanz schien ein ganz besonders taugliches Objekt für Beobachtung solcher Übergänge zu sein.[3]) Die vorstehenden Versuchsergebnisse lehren aber, *daß es solche Übergänge nicht gibt*, daß sich die Substanz vielmehr ganz

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1.** 97. 1877; **18.** 457. 1890; Molekularphysik **2.** 44. 1889: Flüssige Kristalle 1904. 210; Die neue Welt d. fl. Krist. 1911. 133; Ann. d. Phys. **47.** 832. 1915; Phys. Zeitschr. **19.** p. 75. 1918.

2) Vgl. O. Lehmann, Ergebnisse der Physiologie **16.** p. 258. 1917. F. Rinne, Die Naturwissenschaften. Heft 4. 1917.

3) The Svedberg, Kolloid-Zeitschr. **16.** p. 103. 1915. H. Sandqvist, Arkiv f. Kemi, min. och geol. **6.** Nr. 9. 1916; Kolloid-Zeitschr. **19.** p. 113. 1916. O. Lehmann, Ann. d. Phys. **50.** p. 599; **51.** p. 389. 1916.

so wie Ammoniumoleat verhält, welches ebenfalls mit Wasser zusammengebracht, bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserärmeres und ein wasserreicheres Hydrat bildet, die beide flüssigkristallinisch sind, allerdings beide schleimig-flüssig, das wasserärmere etwas zäher als das andere, welch letzteres dem tropfbarflüssigen Zustande sehr nahe steht. Die Versuche sprechen also in jeder Hinsicht für meine Theorie der molekularen Isomerie der Modifikationen eines Stoffes und gegen Identitätstheorie und Atomgruppierungstheorie.

(Eingegangen 19. Januar 1918.)

## 2. *Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt;* *von Carl Benedicks.*

(Fortsetzung.)

### IV. Versuche, welche die Existenz des Effektes direkt beweisen: 2. Flüssiges Quecksilber.

*Einleitung.* — Obgleich William Thomson durch sorgfältige Experimentaluntersuchungen die reale Existenz des von ihm theoretisch erschlossenen, nach ihm benannten Effektes bewiesen hatte (1856), und obgleich derselbe durch Le Roux für verschiedene Metalle zum Gegenstand eingehender Messungen gemacht worden war (1867), bestand lange Zeit hindurch Zweifel daran, daß der Thomsoneffekt etwas grundsätzlich Neues war; man war geneigt (Clausius u. a.), ihn nur als ein von gewissen — unklar vorgestellten — Molekular- oder Strukturänderungen vorgetäuschten Peltiereffekt anzusehen.[1])

Erst nachdem H. Haga[1]) die Existenz des Thomsoneffektes an einem *flüssigen Metall* (Hg) festgestellt hatte, konnte bekanntlich diesen Einwänden jeder sachliche Grund entzogen werden.

Es ist nun vorherzusehen, daß ähnliche Einwände immer noch gegen den in dieser Arbeit für feste Metalle bewiesenen thermoelektrischen Effekt (etwa invertierter Thomsoneffekt) erhoben werden können. Ich betrachte deshalb die Beweise seiner Existenz nur dann endgültig zum Abschluß gebracht, wenn es gelungen ist, sie auf flüssiges Metall auszudehnen. Aus diesem Grunde habe ich sehr viele Arbeit an Versuchen, den Nachweis des betreffenden Effekts für Quecksilber zu führen, geopfert, obschon es von vornherein klar war, daß dies viele Schwierigkeiten bereiten würde.

Hier ist nur über das Wichtigste zu berichten.

1) Vgl. H. Haga, Wied. Ann. 32. p. 131. 1887.

**Versuch 16.** — *Methode des Versuches* 9.

*Anordnung.* — Die am meisten aussichtsreiche Methode erschien mir nach der an festen Metallen gewonnenen Erfahrung diejenige der Versuche 9 oder 10, d. h. Aufhängen einer dünnen aus Hg bestehenden Platte mit einseitiger Wärmezuführung im Magnetfelde.

Es bereitete erhebliche rein technische Schwierigkeiten, ein zu diesem Zwecke geeignetes Gefäß zu verfertigen. Den besten Erfolg hatte folgende Ausführung (Fig. 25).

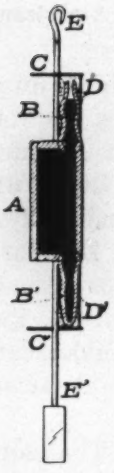


Fig. 25.

Aus 0,12 mm dicken Deckgläsern wurden zwei Stücke 18 × 8 mm, nebst einigen 1 mm schmalen Leisten, zugeschnitten und mit einer Mischung von Wasserglas und Talk so zusammengekittet, daß die in Fig. 25 ersichtliche Küvette *A* entstand. Rechts oben und unten, wo der Zutritt frei war, sind, über die Küvette greifend, kleine Glasrohre *B B'* angekittet. Diese sind so hergestellt, daß das Ende eines Rohres (äußerer Durchmesser 2,5 mm) zu einem dickwandigen Kügelchen (3 mm) aufgeblasen wurde; es wurde dann die Kugel mit einer diamantierten Stahlscheibe geeigneter Dicke zur Hälfte aufgesägt. Beim oberen Röhrchen ist für die Wärmeausdehnung des Hg ein Reservoir vorgesehen. Nachdem mit Hg gefüllt und unten quecksilberdicht zugeschmolzen war, wurden die die Erhitzung vermittelnden Kupferscheiben *C C'* angebracht; sie waren der Hitzeübertragung wegen mit vorsichtig angelöteten, kleinen Fütterungen aus Kupferblech *D D'* versehen, die um *B B'* festgekittet wurden. (Eine Berührung zwischen Hg und Cu war ausgeschlossen.)

Schließlich ging durch zentrale Löcher in *C C'* ein oben hakenförmig umgebogener Glasstiel *E E'*, welcher einen Spiegel von 7 × 9 mm trug. Gewicht des fertigen Systems 1,35 g.

Aufgehängt wurde das System im Felde des Elektromagnets (Versuch 10), das aber zunächst nur in einer Feldrichtung benutzt wurde (etwa wie das feste Feld in Versuch 9); übrige Versuchsanordnungen waren genau unverändert.

*Beobachtungen.* Vgl. Tab. 21.

Tabelle 21.

Quecksilber in konstantem Magnetfelde.

| Feld $H$ Gauss | Hitzstrom Amp. | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ mm | $a$ Mittel mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,0 | 752 | 752 | 0 | |
| „ | „ | 753 | 751 | −2 | |
| „ | „ | 753 | 752 | −1 | −1,5 |
| 500 | 1,0 | 940 | 960 | 20 | |
| „ | „ | 945 | 964 | 19 | |
| 500 | 1,0 | 685 | 708 | 23 | |
| „ | „ | 681 | 700 | 19 | |
| „ | „ | 681 | 697 | 16 | |
| „ | „ | 679 | 696 | 17 | 19 |

Wie aus diesen Beobachtungen ersichtlich, betrugen die von der Erhitzungsdifferenz verursachten Ausschläge im Felde $H = 0$ nur 1—2 Skalenteile.

*Ergebnis.* — *Die in einem Felde* $H = 500$, bei zwei verschiedenen Einjustierungen, *beobachteten Ausschläge ergaben einen Mittelwert* 19, was eher mehr als weniger ist wie der bei Kupfer beobachtete Wert (strikter Vergleich doch nicht möglich).

Dieser Versuch (vom 14. Dezember 1916) wurde als Beweis betrachtet, *daß der Effekt auch in Quecksilber auftritt.*

**Versuch 17.** — *Methode des Versuches* 10.

*Aufgabe.* — Indessen war bei obiger Versuchsreihe nicht kontrolliert worden, daß eine Umkehrung des Feldes auch die Richtung des Ausschlages verändert. Auch war die Feldrichtung außer acht gelassen, so daß die wichtige Zeichenkontrolle des Effekts (in bezug auf das Vorzeichen des Thomsoneffektes) ausblieb.

Es wurde deshalb folgende, vollständigere Beobachtungsreihe angestellt (Tab. 22a), in der außerdem die Stärke des Hitzstromes absichtlich vermindert wurde (Tab. 22b).

*Beobachtungen.* Vgl. Tab. 22a u. b.

*Diskussion.* — Aus den in der Tab. 22a gegebenen Beobachtungen (vom 31. Dez. 1916 bis 2. Jan. 1917) geht folgendes hervor.

Tabelle 22a.

**Quecksilber in veränderlichem Magnetfelde.**

| Feld $H$ Gauss | Hitzstrom Amp. | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ mm | $\frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_b)$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| a 0 | 1,0 | 757 | 756 | − 1 | |
| b „ | „ | 755 | 752 | − 3 | + 1 |
| a 250 | „ | 736,5 | 722 | − 14,5 | |
| | „ | 741 | 726 | − 15 | |
| b „ | „ | 755 | 776 | +21 | |
| | „ | 755 | 775 | +20 | − 17,6 |
| a 500 | „ | 742 | 726 | − 16 | |
| | „ | 745 | 729 | − 16 | |
| b „ | „ | 758 | 780 | +22 | |
| | „ | 758 | 777 | +19 | − 18,2 |
| a 740 | „ | 738 | 725 | − 13 | |
| | „ | 743 | 729 | − 14 | |
| b „ | „ | 757 | 780 | +23 | |
| | „ | 757 | 776 | +19 | − 17,2 |
| a 980 | „ | 741 | 728 | − 13 | |
| | „ | 741 | 729 | − 12 | |
| b „ | „ | 750 | 772 | +22 | |
| | „ | 750 | 769 | +19 | − 16,5 |
| a 1400 | „ | 739 | 728 | − 11 | |
| | „ | 739 | 729 | − 10 | |
| b „ | „ | 737 | 757 | +20 | |
| | „ | 735 | 752 | +17 | − 14,5 |

Tabelle 22b.

**Quecksilber in veränderlichem Magnetfelde; Verminderung des Hitzstromes.**

| Feld $H$ Gauss | Hitzstrom Amp. | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ mm | $\frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_b)$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| a 0 | 1,0 | 794 | 795 | +1 | |
| b „ | „ | 805 | 805 | 0 | +0,5 |
| a 500 | 0,37 | 751 | 748 | − 3 | |
| | „ | 750,5 | 747 | − 3,5 | |
| b „ | „ | 774 | 777,5 | +3,5 | |
| | „ | 773 | 776 | +3 | − 3,2 |
| a 500 | 0,20 | 745,5 | 744,5 | − 1,0 | |
| | „ | 745,5 | 744,5 | − 1,0 | |
| b „ | „ | 773,2 | 774,0 | +0,8 | |
| | „ | 772,8 | 774,0 | +1,2 | − 1,0 |

1. Im Felde $H = 0$ ist der Einfluß der Erhitzung zu vernachlässigen.

2. *Bei sämtlichen übrigen Feldern beobachtet man einen sehr deutlichen Effekt,* und zwar kehrt ohne Ausnahme *das Vorzeichen des Ausschlages mit demjenigen des Feldes um.* Diese nötige Kontrollbedingung ist also erfüllt. (Daß die Ausschläge nicht symmetrisch sind — die positiven etwas größer als die negativen, dem Betrage nach —, hängt hauptsächlich davon ab, daß die Nullage des Systems ($H = 0$, keine Erhitzung) ziemlich stark auf der Seite der größeren Ausschläge (bei 773) lag; wegen der beträchtlichen Torsion des Quarzfadens werden diejenigen Ausschläge verkleinert, die von dieser Lage am meisten abweichen. Wie schon oben angeführt, kann wegen der Veränderlichkeit der Feldrichtung beim benutzten Elektromagnet dieser Asymmetrie nur mit großer Mühe abgeholfen werden, worauf wenig Gewicht gelegt wurde.

3. Die Größe des algebraischen Mittels der Ausschläge stimmt, für das schon früher benutzte Optimum $H = 500$, sehr gut mit der vorigen Reihe überein (18,2 bzw. 19); die nachfolgende Abnahme ist auf die zunehmende Direktionskraft zurückzuführen, die vom Paramagnetismus der im System benutzten geringen Kupfermenge herrührt.

Soweit ergibt sich eine sehr schöne Bestätigung der Tab. 21 (Existenz des Effektes bei Hg). Dazu können wir noch die Beobachtungen der Tab. 22b hinzufügen: es erschien von einigem Interesse zu erfahren, wie weit man die Stärke des Hitzstromes, unter Beibehalten deutlicher Ausschläge, vermindern konnte.

4. Es ergab sich, daß *noch bei einer Stromstärke von nur* 0,20 *Amp. ein deutlicher Effekt bestehen blieb*; hinzugefügt sei dabei, daß bei dieser schwachen Erhitzung die Ausschläge genauer abzulesen sind als sonst.

5. Jetzt kommt aber ein Punkt, wo das Resultat mit den Erwartungen eine *ausgesprochene Unstimmigkeit* ergab.

Die erhaltenen Ausschläge haben nämlich *durchwegs das entgegengesetzte Vorzeichen wie das* (in Tab. 11, p. 42) *für Kupfer gefundene, und dasselbe Vorzeichen wie dasjenige für Konstantan* (Tab. 13, p. 45), *während doch nach dem für Hg angegebenen Werte des Thomsonkoeffizienten gerade das Entgegengesetzte zu erwarten ist.*

Wir haben nämlich nach K. Baedekers[1]) Zusammenstellung folgende Thomsonkoeffizienten bei 0—50° C (in Mikrokalorien pro Coulomb):

| | |
|---|---|
| Quecksilber . . . . . | +1,62 |
| Kupfer . . . . . | +0,38 |
| Konstantan . . . . . | −5,50 |

Es muß demgemäß das Vorzeichen des neuen Effektes (etwa des invertierten Thomsoneffekts) demjenigen des Kupfers, nicht des Konstantans, ähnlich sein.

6. Um jede Verwechslung sicher auszuschließen, wurden die Bestimmungen an Kupfer und an Konstantan in unmittelbarer Folge der Hg-Bestimmungen wiederholt. Es ergab sich dabei eine vollständige Bestätigung des früheren Resultates, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 23.

Kontrollbestimmungen an Kupfer und Konstantan.

| Stoff | Feld $H$ Gauss | Hitzstrom Amp. | Erhitzung oben | Erhitzung unten | $a$ mm | Mittel $\frac{1}{2}(a_a - a_b)$ mm | Nach Tabb. 11 bzw. 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 1,0 | 194 | 194 | 0 | 0 | — |
| Kupfer | a 980 | „ | 187 | 208 | +21 | | |
| | | „ | 187 | 208 | +21 | | |
| | b „ | „ | 200 | 183 | −17 | | |
| | | „ | 199 | 183 | −16 | +19 | +21,5 |
| | a 1400 | „ | 186,5 | 212 | +25,5 | | |
| | | „ | 187,5 | 211,5 | +24 | | |
| | b „ | „ | 204,5 | 186 | −18,5 | | |
| | | „ | 204,5 | 186 | −18,5 | +22 | +23,7 |
| Konstantan | a 500 | „ | 782 | 723 | −59 | | |
| | | „ | 784 | 724 | −60 | | |
| | b „ | „ | 659 | 730 | +71 | | |
| | | „ | 658,5 | 728 | +69,5 | −65 | −64 |

Diese Zahlen stimmen sogar in quantitativ zufriedenstellender Weise mit den früher gefundenen überein, wie aus der letzten Spalte ersichtlich.

*Die für Quecksilber gefundene Diskrepanz war somit eine unleugbare.*

1) K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1911. p. 76.

7. Es wurde dann durch allerlei Abänderungen des benutzten drehbaren Systems versucht, irgendwelche Fehlerquellen in den Beobachtungen der Tab. 22 ausfindig zu machen. Insbesondere wurde die das Quecksilber aufnehmende Küvette, Glasrohrschlingen usw. ohne jede metallisch leitende Substanz hergestellt. Eine unerwartete Schwierigkeit erwuchs dabei, wie sich herausstellte, aus dem Umstande, daß das reine Quecksilber ziemlich stark diamagnetisch ist; die Zugabe irgendeiner para- oder ferromagnetischen Substanz in genau abgepaßter Menge war unvermeidlich, um die Versuchsanordnung benutzen zu können. Durch diese Versuche — von denen allerdings nur wenig gelungen waren — konnte *nicht das geringste Anzeichen gewonnen werden, daß ein anderes Vorzeichen als das in der Tab.* 20 *gefundene dem Hg zukommen könnte.*

**Versuch 18.** — *Methode des Versuches* 11.

*Aufgabe.* — Nachdem also die Methode des Versuches 10 wiederholt zur Anwendung gekommen war, ohne für Hg den Grund eines Zeichenfehlers zu entschleiern, wurde die verwendete Methode des Versuches **11** für Hg geprüft. Es wurde also versucht, ob es möglich sei, einen durch den thermoelektrischen Effekt bewirkten, nur aus Quecksilber und unleitendem Material bestehenden Rotationsapparat zu konstruieren.

*Ausführung.* — Das erste Hg-Rad bestand aus zwei kurzen Jenenser Durrobaxglaszylindern, konzentrisch an einen (aus einem Uhrglas ausgefrästen) gewölbten (um bei der Erhitzung nicht gefährdet zu werden) Glasring angekittet; der Zwischenraum wurde mit 68 Glimmerscheiben in Zellen radial aufgeteilt (nur jede dritte wurde mit Hg, die anderen mit Kieselgur gefüllt). Von einer näheren Beschreibung sei abgesehen; es sei nur eine photographische Abbildung gegeben (Fig. 26, links).

Das Magnetfeld wurde durch einen besonderen Elektromagnet erhalten.

Dieser Rotationskörper hatte das Verdienst, gegen schroffe Temperaturänderungen recht unempfindlich zu sein (nur spät entstand der an dem Bilde zu sehende Sprung), hatte aber den Nachteil, *sehr schwer* zu sein: Gewicht 155 g (!), was eine sehr erhebliche Spitzenfriktion herbeiführte.

*Beobachtungen.* — Auch war eine automatische Bewegung nicht zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß, wenn bei einer gegebenen Feldrichtung dem Rotor eine gewisse Rotation von außen mitgeteilt und, dieselbe längere Zeit durch eine Erwärmung von oben unterhalten wurde, nunmehr die entgegengesetzte Rotation bei der Erwärmung recht bald vernichtet wurde. Beim Umkehren der Feldrichtung kehrten auch diese *bevorzugten Richtungen* um. Im Felde Null konnte keine derartige Einwirkung wahrgenommen werden.

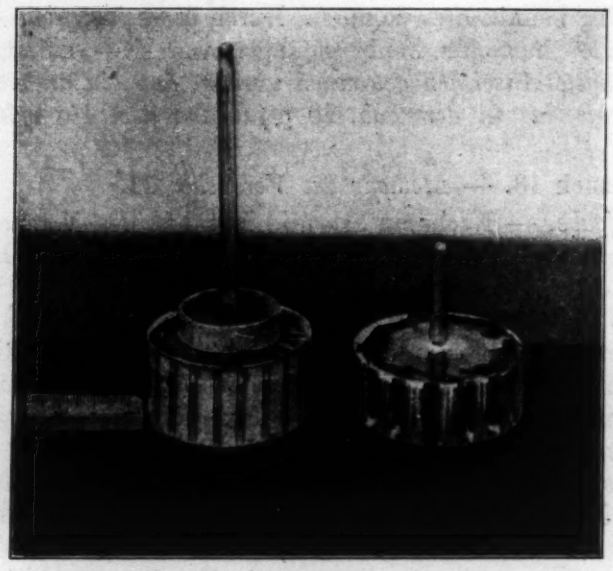


**Fig. 26.**

Einige Versuche, die Spitzenfriktion durch die Anwendung einer gegen einen ebenen Karborundumkristall als Steindecke arbeitenden Quarzspitze[1]) herabzusetzen, blieben leider ohne nennenswerten Erfolg.

Wenn der Kupferrotor des Versuches 11 mit Porzellanringen sukzessiv beschwert wurde, zeigte sich, daß bei einem Totalgewicht von 55 g die Rotation durch Erwärmung ausblieb. Es darf also keineswegs wundernehmen, wenn das dreimal schwerere Hg-Rad etwas schwerbeweglich war!

1) Vorschlag meines Freundes O. Tenow.

Als der Versuch mit dem schweren Hg-Rotor so wiederholt wurde, daß er in einem langen „Lametta"-Band aufgehängt wurde, ergaben sich kleine Drehungen in demselben Sinne wie vorher.

Es wurde noch aus Glimmer ein bedeutend leichterer Hg-Rotor gebaut, mit einem Gewicht von nur 22,5 g (Fig. 26, rechts). Mit demselben wurde erreicht, daß die Rotation bei der Erhitzung von unten von selbst einsetzte; diese Fähigkeit ging aber bald verloren (Ausspritzen des Hg).

*Ergebnis.* — Das Bemerkenswerte dieser — ungeachtet der darauf verwendeten, nicht unbedeutenden Mühe — nicht sehr beweiskräftigen Rotationsversuche liegt nun darin, daß die gefundene Umdrehungsrichtung in den drei Fällen mit derjenigen des Cu-Rotors, *ceteris paribus*, übereinstimmte. Da indessen die Asymmetrie der leitenden Teile, *die hier durch verschiedene Dicke* erhalten wurde, die entgegengesetzte war wie beim Cu-Rotor, *so bestätigt sich nur die fragliche Diskrepanz.* (Wenn dieses Ergebnis etwas unsicher ist, so wurde wenigstens keine Andeutung in entgegengesetzter Richtung gefunden.)

**Versuch 19.** — *Bestimmung des Thomsonkoeffizienten des benutzten Quecksilbers.*

*Aufgabe.* — Nachdem also das von mir in Versuch 16 gefundene Vorzeichen des Effektes in Hg sich nur bestätigt hätte, blieb kaum eine andere Möglichkeit übrig, als *daß dem von mir benutzten Quecksilber tatsächlich ein negativer Thomsonkoeffizient zukommen mußte.*

Es wurde demgemäß eine solche Bestimmung des Thomsonkoeffizienten vorgenommen.

*Anordnung.* — Ein Glasrohr wurde in der Mitte verjüngt und U-förmig umgebogen. Die Stromzuführung geschah durch an den Enden seitlich angeschmolzene Rohrstutzen (Nickelelektroden); die Temperaturmessung geschah durch die Lötstellen eines Kupfer-Konstantan-Elements, die bis zum verjüngten Teile durch zentrale, einseitig geschlossene Glasröhren eingeführt wurden. Wegen der Verjüngung nahm die Mitte durch die Stromwärme eine (nicht gemessene) erhöhte Temperatur an.

Die Umkehrung einer Stromstärke von 50—52 Amp. ergab recht regelmäßige Ausschläge (dafür ist unbedingt nötig, daß

der warme Teil nach oben und nicht horizontal gerichtet ist!) von etwa 33 Skalenteilen (Grenzwerte 26—36). Es zeigte sich, daß *diejenige Lötstelle sich erwärmte, bei der der Strom vom kälteren zum heißeren Teil ging, d. h. daß der Thomsoneffekt tatsächlich ein negativer war.*

Kontrollversuche mit ähnlicher Anordnung ergaben

für Kupfer positives Vorzeichen
„ Eisen negatives „

wie es sein muß.

Verhielt sich nun das von mir benutzte Quecksilber gegen das von anderen Forschern benutzte abweichend?

Ein Blick in die Originalliteratur beweist, daß dies in keiner Weise der Fall ist. Der Kürze wegen sei nur das Schlußergebnis zusammengestellt; eingeordnet ist noch die obige Bestimmung.

Vorzeichen des Thomsoneffekts in Hg:

| | | | |
|---|---|---|---|
| W. Thomson . . . | 1856 | theoretisch | negativ |
| H. Haga . . . . . | 1886 | experimentell | „ |
| C. Schoute . . . . | 1907 | „ | „ |
| P. Cermak . . . . | 1910 | „ | „ |
| C. Benedicks . . . | 1917 | „ | „ |

Wir können also vollständig überzeugt sein, *daß der Thomsonkoeffizient des Quecksilbers negativ ist.*

Es muß also festgeschlagen werden, daß die diesbezüglichen Angaben K. Baedekers[1]) — die sich in seiner Tab. XIV (3 Werte) und in Tab. XVI (2 Werte) vorfinden — falsch sind.[2])

Um einen bloßen Druckfehler handelt es sich offenbar nicht.[3])

---

1) K. Baedeker, l. c. p. 76 bzw. 86.

2) Die nach Baedeker abgedruckten Angaben enthalten jedenfalls diesen Fehler, so bei F. Krüger, Handbuch der Naturwissenschaften. Bd. X. p. 406; W. Deutsch, Metallphysik, Braunschweig 1916.

3) An und für sich ist es ja gänzlich gleichgültig, wie Baedeker dazu kam, diesen Fehler einzuführen (auch wenn derselbe dem Verf. viel Mühe verursacht hat!). Hervorgehoben sei jedoch noch, daß dieser Fehler damit in Zusammenhang stehen dürfte, daß der thermoelektrische Koeffizient $\beta$ für Hg — entgegen denjenigen der Homologen Zn und Cd — negativ ist; vgl. Baedekers Tab. X. Dieses Minuszeichen hat nun dieser Autor in seiner Tab. XVI ohne weiteres zu + geändert; da $\beta$ und die Thomsonkoeffizienten ja symbat sind, konnte der in Tab. XVI angestellte Vergleich nur dann richtig erscheinen, wenn auch bei letzterem Werte das Zeichen geändert wurde. Hauptsache ist, daß die Aufmerksamkeit auf diesen doppelten Fehler gerichtet wird.

*Schlußergebnis.* — Wir kommen also zu folgendem Resultat: *Die gefundene, unzweideutige Diskrepanz zwischen dem von mir gefundenen Vorzeichen des neuen Effekts für flüssiges Quecksilber und dem von Baedeker angegebenen Vorzeichen des Thomsoneffekts dieses Metalles ist restlos verschwunden, indem es sich herausgestellt hat, daß letzteres Vorzeichen falsch ist.*

**Versuch 20.** — *Versuch, das Drosselprinzip für Hg zu benutzen.*

*Aufgabe.* — Nachdem also sowohl die *Existenz* als — wie früher für Kupfer, Blei, Konstantan — auch das notwendig zu erwartende *richtige Vorzeichen* des fraglichen Effekts in flüssigem Quecksilber experimentell festgelegt worden war, konnte die gestellte Aufgabe als erledigt betrachtet werden.

Da es indessen nicht zu vermeiden ist, daß die vorliegende Arbeit in einem kategorischen Bestreiten des bisher als fundamental angesehenen Magnusschen Satzes oder Gesetzes ausmündet, erschien es noch wünschenswert, diejenigen Mittel zu wählen, deren sich Magnus bei seinem negativen Resultat bedient hatte: an das Nadelgalvanometer angeschlossener, aus Quecksilber bestehender Leiterkreis; oder aber den Grund genau anzugeben, weshalb seine Versuche fehlschlagen mußten.

*Vergebliche Vorversuche.* — Von den zahlreichen Vorversuchen, die ich angestellt habe — hauptsächlich früher, als mir die Sachlage genügend klar geworden war —, seien hier einige mitgeteilt.

Der allererste der diesbezüglichen Versuche bestrebte einen größeren *Temperaturfall* in folgender Weise zu erzielen. In der Mitte eines dünnwandigen Glasrohres (Lumen 4 mm) wurde eine dünne Glimmerscheibe angebracht, in die ein Loch von 0,45 mm Durchmesser gebohrt war. Beiderseitig war das Rohr von gut passendem Kupferblech bekleidet, durch welches die Erhitzung bzw. Abkühlung geschehen sollte. Jedes Resultat blieb aus (und würde mit dem jetzigen, empfindlicheren Panzergalvanometer ausbleiben!).

Der nächste Weg war, zu versuchen, ob die Wirkung nicht dadurch verstärkt werden könnte, daß das Quecksilber durch 60 dünnwandige (nicht sehr feine!) Kapillaren unterteilt würde; gleichzeitig wurde der Rohrdurchmesser größer (8,5 mm) und die Glimmerwand mit ca. 30 Löchern versehen; 4 T-Rohrstutzen in der nächsten Nähe sollten evtl. warmes bzw. kaltes Hg zuströmen lassen. Erfolglos.

Es wurde dann der Durchmesser der Glaskapillaren stark vermindert; zwei Bündel, die wechselweise elektrisch erhitzt werden konnten, tauchten in eine Hg-Masse hinunter. Bei dieser Ausführung trat eine erhebliche technische Schwierigkeit hervor: die dünnen Kapillaren so *luftfrei* zu erhalten, daß nicht beim Erhitzen die Hg-Faden reißen. Nur ganz unregelmäßige Ausschläge wurden erhalten.

Um die Kapillaren erfüllt zu bekommen, sollte das warme Hg — das war der nächste Weg — unter Druck ausströmen. In einem Glasrohre (widerstandskräftiges Durrobax; Lumen 8 mm) wurde zunächst ein abschließender Pfropfen (aus demselben Glase) eingeschliffen und dann dieser mit 60 eingefrästen, sehr feinen Rinnen versehen (etwa wie in Palmaers Tropftrichter!). Das asbestgekleidete Rohr war mit einer Heizspule aus Chromnickel versehen (40 Volt). Beim Einsenken in kaltes Hg waren Ausschläge (Vorlesungsgalvanometer) fast immer zu beobachten. Diese waren jedoch von *Stromdurchgang durch Asbestschicht und Glas* verursacht. Auch machte es bedeutende Schwierigkeiten, die Rinnen gleichmäßig gefüllt zu erhalten (elektrischer Widerstand wechselte zwischen ca. 12 und 120 Ohm!).

Um dieselben leichter gleichmäßig gefüllt zu erhalten, die Rinnen des Pfropfens müssen runden Durchschnitt haben.[1])

Mit einem solchen Pfropfen wurde ein Rohr zentral ausgerüstet; beiderseitig 1,6 m lange Steigröhre; Erhitzung bzw. Kühlung durch umwundene Bleispiralen (Wasserdampf; Kühlwasser).

*Resultat.* — Eventuelle Ausschläge von der Größe der Beobachtungsfehler.

Wegen der auffallenden Schwierigkeiten wurde definitiv zur Methode des Versuches 10 übergegangen, die weit aussichtsreicher schien, — und die ja auch zum Ziele führte.

---

1) Es gelang ein derartiges — für Tropftrichter ausgezeichnetes — Gebilde auf folgende einfache Weise herzustellen. Sehr feine Kapillaren werden in kurze Stücke (10 mm; mechanischer Anschlag!) zerschnitten; gegen einen Kork als Boden werden sie in ein Rohr (dieselbe Glassorte!) eingeführt, bis der Durchschnitt gefüllt ist. Nach Wegziehen des Korkes wird allmählich in der Flamme erhitzt: die Kapillaren kleben zu einem Stück („Glas-Bambusrohr"!) zusammen

*Heranziehen des Drosselprinzips.* — Nachdem ich schließlich in den Besitz des *Drosselprinzips* gekommen war, wurde ein verbesserter Versuch ausgeführt.

Ein dickeres Glasrohr wurde in der Mitte ausgezogen, so daß eine ca. 75 cm lange, 1 mm weite Kapillare entstand; beiderseits blieben dickere Zuleitungen (*A*, *B*, Fig. 27).

In der Mitte wurde die Kapillare nun vor einer Mikroquarzflamme erhitzt *und in seitlicher Richtung ausgezogen*, so daß eine verhältnismäßig dünnwandige Drosselstelle *C* entstand. Dank der Kleinheit der Flamme konnten die Rohrenden noch etwas aufgeblasen werden (vgl. bei *C'*).

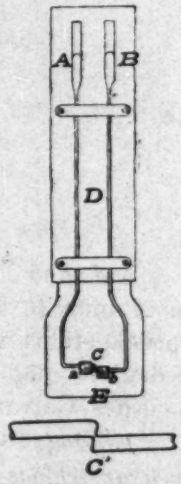


Fig. 27.

Das Rohr wurde dann U-förmig gebogen und an einem Holzbrett *D* befestigt; der Metalldraht *E* dient als Schutz.

Für die Erhitzung (Mikroquarzflamme!) bzw. Vergrößerung der Ausstrahlung waren noch kleine umgebogene Bleche aus Schablonenkupfer, *a* und *b*, vorgesehen.

*Beobachtungen.* — Aus Beobachtungen mit einigen solchen an das Panzergalvanometer angeschlossenen Apparaten ging folgendes hervor.

1. Es ist recht schwierig, das Quecksilber beiderseits der Drosselstelle identisch zu bekommen (oft immer gleichgerichtete Ausschläge bei gleichzeitiger Erhitzung von *a* und *b*!), obgleich recht reines destilliertes Hg zur Anwendung kommt. Es scheint, daß das Hg in Berührung mit warmem Glas in thermoelektrisch merkbarer Weise *chemisch verändert* wird (die Füllung geschah von der einen Seite).

Auch andere Zeichen einer schwachen chemischen Einwirkung wurden wahrgenommen.

2. Wenn die Erhitzung so weit getrieben wurde, daß Kochen einsetzte, waren in der Regel deutliche, einseitige Ausschläge zu beobachten. Es wurde nicht entschieden, ob dies *nur* auf den dabei eintretenden Abbrüchen der Leitung beruht (dabei kommen ja etwaige in der geschlossenen Leitung vorhandene, fremde Thermokräfte zum Vorschein).

8. In gewissen Fällen beobachtete man außerdem kleine Ausschläge, die beim Erhitzen der anderen Seite ihre Richtung änderten. So ergab ein Rohr bei den ersten, vorsichtigen Erhitzungen folgende Ablesungen.

Tabelle 24.

Thermospannung 1. Art in Quecksilber.

| Erhitzung bei | Ausschlag mm |
|---|---|
| a | − 5 |
| | − 5 |
| b | + 3 |
| | + 2,5 |
| a | − 3 |

Auf eine Erhitzung der fremden Lötstelle (Pt-Elektroden in *A* und *B*, Fig. 27!) konnten diese Ausschläge unmöglich zurückgeführt werden (dasselbe Erhitzen der langen Kapillare bedeutend näher an *A* bzw. *B* war ohne Einfluß!). — Nullage des Galvanometers ideal konstant.

*Ergebnis.* — Als sicheres Resultat, d. h. *als Galvanometerausschläge der Thermokraft 1. Art des Hg*, wage ich Obiges nicht zu behaupten; denn bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen wurden die Ausschläge *nur negative* (chemische Einwirkung?).

Anstatt die Versuche dieser Art — die immer, wie wir sehen werden, an der Grenze des Erreichbaren zu erwarten sind — fortzusetzen, werden wir abschließend noch einen Versuch mit festem Platin anführen, welcher für die Versuche mit Quecksilber klärend wirken wird.

**Versuch 21.** — *Einfluß der Wärmeleitung eines den Drosselpunkt umgebenden Mediums.*

*Aufgabe.* — Da eine Quecksilbermasse nicht ohne ein Gefäß irgendwelcher Art zur Untersuchung gelangen kann, und nur durch die Anwendung einer Drosselstelle an wahrnehmbare Ausschläge zu denken ist, ist es von Interesse, zu erfahren, wie eine solche von der Wärmeleitung der Gefäßsubstanz beeinflußt wird.

*Anordnung.* — Die in Versuch 15e benutzten dicken Platindrähte (1 mm) wurden zwischen Asbestplatten be-

festigt. Die herausragenden, ein Drosselkreuz bildenden Enden wurden vor dem Gebläse stark erhitzt, so daß Zusammenschweißen erfolgte (Fig. 28 I). Es wurde an das Panzergalvanometer angeschlossen.

*Beobachtungen.* — Da eine konstante, minimale Mikroquarzflamme 2 mm unter den freien Enden *a* und *b* placiert wurde, erhält man die in folgender Tabelle unter I angegebenen hohen Werte (Mittel 228).[1])

Es wurde dann die Kreuzstelle mit einer Spur niedrig schmelzendem Bleiglas (Einschmelzglas) umgeben (gut oxydierende, aber nicht heiße Flamme!). Das Aussehen des glasbekleideten Kreuzes war ungefähr das in Fig. 28 II angegebene.

Die nun bei genau derselben Erhitzung wie früher erhaltenen Ausschläge sind unter II angegeben. Nach Zugabe von etwas mehr Glas (Aussehen wie etwa Fig. 28 III) erhielt man die übrigbleibenden Ablesungen.

Fig. 28.

Tabelle 25.

**Herabsetzung der Thermospannung eines Drosselkreuzes durch umgebendes Medium.**

| Zustand der Drosselstelle | Erhitzen bei | Ausschlag mm | Mittel |
|---|---|---|---|
| I. Ohne Glas (Fig. 28 I) | a | − 215 | |
| | b | + 225 | |
| | a | − 230 | 223 |
| II. Mit einer Spur Glas umgeben (Fig. 28 II) | a | − 87 | |
| | b | + 97 | |
| | a | − 91 | 92 |
| III. Mit mehr Glas (Fig. 28 III) | a | − 40 | |
| | b | + 52 | |
| | a | − 37 | 43 |

*Ergebnis.* — Diese Beobachtungen beweisen folgendes.

*Die Umkleidung des Drosselpunktes schon mit einer sehr geringen Glasmenge* — während übrige Umstände konstant gehalten werden — *genügt, um die Stärke des Thermostromes 1. Art von* 223 auf 92 *herunterzudrücken.*

1) Die Verbindung von dem Draht *a* mit einem +-Pol ergibt Ausschläge, die als + bezeichnet werden.

*Die Zugabe einer etwas dickeren Glasumkleidung genügt, um die Stärke auf 43*, d. h. *auf $^1/_5$ des ursprünglichen Wertes herabzusetzen.*

Die somit demonstrierte, überaus *große Empfindlichkeit einer Drosselstelle gegen ein umhüllendes Medium* konnte von vornherein erwartet werden: die Größe des Temperaturgefälles — das als der ausschlaggebende Faktor gelten kann — muß ja beträchtlich vermindert werden, wenn — wie in unserem Falle — das Glas einen beträchtlichen Teil des Wärmetransportes übernimmt. Tatsächlich nähert sich ja die wirksame Sektion des metallischen Leiters ja fast dem mathematischen Punkte, so daß die umgebende Glasmasse, wenn auch an sich schlechter leitend, doch einen beträchtlichen Einfluß ausüben muß.

Liegt nun statt Platin ein Metall wie Quecksilber vor, dessen Wärmeleitfähigkeit kaum den zehnten Teil derjenigen des Pt beträgt, *dann muß eine Glasumhüllung noch viel stärker die Effektivität des Drosselkreuzes herabsetzen.*

*Die Schwierigkeiten, ein effektives Drosselkreuz aus Quecksilber herzustellen.* — Wir sind jetzt im Besitze aller derjenigen Umstände, die beachtet werden müssen, wenn es sich um die Erzeugung irgendwelcher höheren Thermospannung mit *flüssigem Quecksilber* handelt.

Wegen des durch den Koch- und Gefrierpunkt bedingten *beschränkten Temperaturgebietes*, das bei Hg zur Verfügung steht, ist eine sehr empfindliche Versuchsanordnung unbedingt erforderlich. Außer

1. einem genügend empfindlichen Galvanometer ist also nötig,

2. daß man zwei verschieden temperierte Quecksilbermassen herstellen kann, *die sich nur in einem fast mathematisch kleinen Punkte berühren*,

3. ohne daß diese Drosselstelle von irgendeiner beträchtlichen Menge (an der Wärmeleitung teilnehmender) Fremdsubstanz, wie Glas, bedeckt ist; dieselbe muß außerdem, um sichere Resultate erzielen zu können,

4. dem Quecksilber gegenüber genügend indifferent sein, was mit Glas kaum der Fall sein dürfte.

Nichts ist natürlicher, als daß Magnus' Bestrebungen — seien sie für ihre Zeit noch so hervorragend —, dieses

Problem zu bewältigen, nur fehlschlagen konnten. Schon seinem Galvanometer fehlte wohl die genügende Empfindlichkeit.[1])

Wie man nach diesen Auseinandersetzungen findet, gehört das Problem heute noch zu den physikalisch-technisch schwierigsten (gerade aus diesem Grunde ist Verfasser gegen das schließliche positive Resultat von Versuch 20 [Tab. 24] ein wenig skeptisch, obgleich dabei keine direkten Fehlerquellen anzuführen waren).

Die Ursache liegt aber keineswegs darin, daß für Hg die fragliche Thermokraft 1. Art fehlt — ihre Existenz wurde ja mit einer anderen, für diese Aufgabe weit geeigneteren Methode (Versuche 16 und 17) sicher nachgewiesen —, sondern darin, *daß dem Quecksilber, wie jeder Flüssigkeit, eigene geometrische Formgebung fehlt.*

Man muß unbedingt F. C. Henrici[2]) recht geben, als er behauptete, daß Vorsselmann de Heer irrig war, da er in Quecksilber einen Thermostrom gefunden zu haben glaubte.

*Zusammenfassung.* — Das negative Resultat von Magnus darf, nach dem was hier angeführt wurde, keineswegs gegen die Existenz der Thermokräfte 1. Art auch in flüssigem Metall angeführt werden.

### C. Übersicht der experimentellen Errungenschaften.

Bevor zu einer theoretischen Diskussion übergegangen wird, wollen wir, um das Studium der Frage zu erleichtern, eine Rückschau halten auf die gewonnenen experimentellen Resultate.

*Anlaß zur Untersuchung* ergab die aus der *phoretischen Elektronentheorie* — deren Grundlagen vom Verfasser[3]) gelegt worden sind — entspringende Folgerung, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz nur durch einen bisher unbekannten thermo-

1) Die Magnussche Methode, nur gerade beim Zusammenbringen von heißem und kaltem Hg zu beobachten, ist ja an sich weniger sicher als die hier benutzten stationären Methoden, könnte aber vielleicht in Verbindung mit einem empfindlichen Saitengalvanometer mit Vorteil benutzt werden (im ersten, unendlich kurzen Zeitmoment muß ja das Temperaturgefälle recht groß sein können).

2) F. C. Henrici, Pogg. Ann. 80. p. 170. 1850.

3) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, l. c.

elektrischen, auch in ganz homogenem Metalle auftretenden Effekt ihre rationelle Erklärung finden kann. Dieser Effekt sollte etwa zum Thomsoneffekt in derselben Beziehung stehen wie der Seebeckeffekt zum Peltiereffekt.

Die experimentelle Behandlung des Problems: Existenzbeweise des fraglichen Effekts zu erschaffen, ging deshalb von einigen orientierenden Versuchen über die bekannten *Heterogeneffekte* (Seebeck-Peltiereffekt) aus.

### I. Versuche über die Beziehungen zwischen den Heterogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit.

Ein gewöhnliches, aus zwei Metalldrähten bestehendes Thermoelement wurde erhitzt in der Nähe einer Berührungsstelle; die beiden kalten Drahtenden seien entweder 1. in Berührung oder 2. voneinander getrennt.

Der im Falle 1 entstehende Thermostrom (Seebeck) muß ja, in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatze, Wärme von der erhitzten Berührungsstelle (durch Peltiereffekt) fortleiten; im Falle 2 wird Wärme (leitend) *nur* durch die reine *Wärmeleitung* der Metalldrähte überführt.

Im Falle 1 muß also die (resultierende oder scheinbare) Wärmeleitfähigkeit des Thermoelements *höher* erscheinen als im Falle 2.

*Versuch 1* sollte die — demgemäß — *abkühlende Wirkung des Stromschließens* eines Thermoelements zur Erscheinung bringen. Resultat: die Wirkung war *unmerklich klein*. Die Ursache dieses Befundes ist einleuchtend diejenige, daß der Widerstand der Drähte zu beträchtlich ist.

*Versuch 2* realisiert Fall 1 und 2 *gleichzeitig*, und zwar dadurch, daß zwei in der Mitte erhitzte Kupfer- bzw. Konstantanbänder einerseits 1. der *Länge nach verlötet* (Widerstand der möglichen lokalen Thermokreise also minimal!), andererseits 2. *voneinander isoliert* sind. Resultat: Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit erweist sich im Falle 1 merkbar höher als im Falle 2 (Temperaturdifferenz mit einem Galvanometer bestimmt!).

*Versuch 3* demonstriert dieselbe (nach der Wärmetheorie nötige, aber recht instruktive) Tatsache (unter Benutzung temperaturempfindlicher Farbe).

Durch diese orientierenden Versuche wird folgende Schlußfolgerung einleuchtend: Ein *heterogener*, der Länge nach zusammengelöteter Leiter (wo also kräftige lokale Thermoströme entstehen können!) bekommt tatsächlich *eine merkbar verminderte Wärmeleitfähigkeit, wenn die Teile voneinander isoliert werden.*

Es kommt jetzt darauf an, für die *Homogeneffekte* (erwarteter Effekt, Thomsoneffekt) Analoges experimentell herauszufinden.

### II. Versuche über die Beziehungen zwischen den Homogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit.

Wenn nun auch in einem ungleich temperierten, homogenen Metall, der Annahme nach, Thermoströme, „die zwar sehr stark, aber wohl etwa als Mikrowirbelströme auftreten", regelmäßig wirksam sind, so muß man erwarten, daß *die Wärmeleitfähigkeit merkbar vermindert wird, wenn das Metall genügend fein unterteilt wird* (zunächst als in Richtung des Wärmestromes isolierte Drähte).

*Versuch 4* bestand teilweise in vorbereitenden genauen Bestimmungen bezüglich der Anwendungsmöglichkeit eines von der Firma AEG. für Selbstinduktionszwecke hergestellten, fein unterteilten Kupferkabels (135 isolierte 0,07 mm dicke Drähte).

Eine direkte Übertragung des Versuches 2 auf den homogenen Fall ergibt: gleichzeitiger Vergleich der Wärmeleitfähigkeit 1. eines (grundsätzlich) *massiven Leiters* und 2. eines (etwa aus dem fraglichen Kabel hergestellten) *Bündels von genau gleicher Länge und Kupfersektion* (und also auch Kupfermasse!), denen demgemäß genau dieselbe elektrische Leitfähigkeit zukommt.

Der Versuch ergab zunächst kein sicheres Resultat.

*Versuch 5.* Der anzustellende Vergleich wurde, größerer Sicherheit wegen, mit einer *thermischen Wheatstoneschen Brücke* durchgeführt. *Erstes positives Resultat: Wärmeleitfähigkeit im 2. Falle merkbar herabgesetzt.* Unterteilungsgrad des Kabels also genügend.

*Versuch 6* stellte grundsätzlich ein Zurückkehren zu der einfacheren Anordnung des Versuches 4 dar, wurde aber als

Präzisionsversuch ausgeführt, wo mögliche Fehlerquellen berücksichtigt und eingehend diskutiert wurden.

Resultat: der gefundene Effekt sicher bestätigt; die Verminderung der Wärmeleitfähigkeit im Falle 2 (mit vorhandenem Unterteilungsgrad) scheint wenigstens ca. 5—10 Proz. zu betragen.

*Versuch 7* war die homogene Parallele zu Versuch 8. Der Unterschied war sogar mit temperaturempfindlicher Farbe gut zu demonstrieren.

*Versuch 8.* Das zunächst für Kupfer gewonnene Resultat wurde für *Platin bestätigt*, und zwar in der Form dünnster Folie (Dicke 0,007 mm), die 1. so dicht wie möglich, 2. mit dünner Zwischenlagerung von Glimmerschuppen zu Zylindern desselben Durchmessers aufgewunden wurde.

*Schlußfolgerung. — Die Wärmeleitfähigkeit der Metalle ist nicht, wie bisher angenommen, eine dem betreffenden Metall ohne weiteres charakteristische Größe, sondern sie nimmt mit steigendem Unterteilungsgrad des Metalles ab.*

Dies stellt einen *indirekten Beweis* dar für die Realität der theoretisch erschlossenen thermoelektrischen Ströme im homogenen Metall; denn sonst ist für die somit festgestellte Abnahme der Wärmeleitfähigkeit kein Grund anzugeben.

### III. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effektes direkt bewirken. 1. Feste Metalle und Legierungen.

A. *Stromdurchflossener Leiter in einem Magnetfelde drehbar aufgehängt.* (Wegen eines geringen Widerstandes kann die Stromstärke auch bei kleinen Spannungen große Beträge annehmen.)

*Versuch 9.* Das zu untersuchende Metall, Kupfer, wurde als bewegliches System in einem unveränderlichen Magnetfelde aufgehängt, und zwar als dünne Platte, die von oben oder von unten (durch Strahlung) *unsymmetrisch* erhitzt wurde.

Erhalten wurden *reproduzierbare, regelmäßige Ausschläge*, welche die ersten direkten Existenzbeweise des erwarteten Effekts waren.

*Versuch 10* umfaßt mehrere verschiedene Beobachtungsreihen. Der Hauptunterschied gegen vorigen Versuch ist, daß ein Elektromagnet zur Anwendung kam. Sicher wurde fest-

gestellt, daß aufsteigende Luft usw. keinen Fehler verursacht, daß das Vorzeichen der Ausschläge mit der Feldrichtung umkehrt, daß ihre Größe im allgemeinen mit der Feldstärke zunimmt usw.

Besonders wichtig war die Feststellung, daß für das *Blei*, wo der Thomsoneffekt ja nahezu Null (schwach positiv) ist, auch die erhaltenen Ausschläge nahezu Null (schwach positiv) waren; ebenso wurde festgestellt, daß für *Konstantan*, wo der Thomsoneffekt negativ ist, und zwar sehr stark, auch negative Ausschläge, und zwar außerordentlich starke, erhalten wurden.

*Versuch 11.* Das Prinzip des vorigen Versuches wurde zur Konstruktion eines *kontinuierlich rotierenden thermoelektrischen Motors* verwertet. Seine konstante Arbeitsleistung schließt mehrere sonst mögliche Fehlerquellen vollständig aus.

B. *Der stromdurchflossene Leiter verursacht die Drehung einer Magnetnadel.*

*Versuch 12.* Die Parallele zu Seebecks klassischer Demonstration (mit Magnetnadelpaar auf Spitze). Kräftige Ausschläge; Resultat jedoch etwas unsicher, da das im Kreise eingehende Kupfer nicht beiderseits identisch war.

*Versuch 13.* Der Kreis besteht aus identischem Material (Kupferkabel allein), so zusammengelötet, daß bei der Erhitzung eine Strecke von höherem Temperaturgefälle entsteht; Apparat an ein Panzergalvanometer angeschlossen. Resultat: sehr kräftiger Effekt.

*Versuch 14.* Der Kreis besteht ausschließlich aus dem unveränderten Kupferkabel, *ohne jeden Fremdmetall*; Temperaturgefälle durch mit Glimmer isolierte Kupferbacken erhalten. Resultat: auch bezüglich der Richtung dasselbe wie in den Versuchen 12 und 13.

Mit diesem Versuch 14, der schon als sehr *rein* zu bezeichnen ist (Inhomogenität usw. ausgeschlossen!), war wenigstens (in Anbetracht von Abschnitt IV!) die Aufgabe als erledigt zu betrachten, experimentelle Beweise zu liefern dafür, daß *in einem homogenen Leiter, durch Verschiedenheit des Temperaturgefälles allein, Thermospannungen entstehen, die durch ein angeschlossenes Galvanometer gemessen werden können.* Dieselben wurden als *Thermospannungen 1. Art* bezeichnet.

Das benutzte Galvanometer war jedoch (Versuche 13 u. 14) ein hochempfindliches, und das Problem stellte sich naturgemäß ein: wie ist die rationelle Anordnung zu wählen, damit diese Thermospannungen — deren Existenz somit auch galvanometrisch bewiesen worden war — *eine hohe, auch mit unempfindlichen Galvanometern meßbare Stärke* annehmen sollen?

Die Lösung dieses Problems wird durch das Drosselprinzip gegeben (p. 58). Darauf fußend, wurden eine Reihe verschiedener Experimente (unter der gemeinsamen Bezeichnung von Versuch 15) ausgeführt.

*Versuch 15a* demonstrierte vorläufig die am meisten charakteristische Eigenschaft eines *thermoelektrischen Drosselkreuzes* dadurch, daß einfach zwei Platindrähte, deren einer hoch erhitzt war, gekreuzt zusammengeführt wurden. Resultat: außerordentlich kräftige, das Vorzeichen mit demjenigen des Temperaturgefälles regelmäßig wechselnde Ausschläge an einem gewöhnlichen Vorlesungsgalvanometer.

Ein historischer Rückblick machte darauf aufmerksam, daß wir durch das Drosselprinzip auf eine schon längst von Becquerel u. a. benutzte Anordnung gestoßen sind (Berührung zwischen heißem und kaltem Draht), wo Thermoströme beobachtet, aber nur etwa als die Folge vorhandener Inhomogenität usw. unrichtig gedeutet wurden.

*Versuch 15b* bewies, durch verbesserte, stationäre Hitzanordnung für zwei gekreuzt aufeinander gelegte Platindrähte, daß die Ausschläge nicht vorübergehend, sondern *stationär* sind, unabhängig von der Lage der Berührungsstelle usw.

*Versuch 15c.* Das Drosselkreuz wurde *aus einem einzigen Metallstück* hergestellt, und zwar einfach dadurch, daß die gekreuzten (von Anfang an zusammengehörigen) 0,25 mm dicken Platindrähte durch eine hohe Erhitzung wieder zu einem Stück verschweißt wurden. An diesem Kreuze war der Effekt ganz unverändert (der in 15a und 15b vorhandene äußere Druck an dem Kreuzpunkte also ohne Einfluß!); es wurden Beobachtungen ermöglicht, die außerordentlich große (Inhomogenitäten ausschließende) Regelmäßigkeit aufweisen (Fig. 23, p. 65).

Die Beobachtungsmethode wurde durch eine besonders eingeführte *Mikroquarzflamme* ermöglicht, die für viele Zwecke der physikalischen Technik nützlich ist.

*Versuch 15d* benutzte ein verschweißtes Drosselkreuz aus nur 0,05 mm dickem Platindraht. Ausgezeichnetes Demonstrationsobjekt: wenn durch die unter- (oder über-!) gestellte Mikroquarzflamme die Schenkellänge des glühenden Kreuzes überall gleich ist, bleibt das Galvanometer in der Nullage; Verschieben des Hitzpunktes, so daß ein Schenkel bevorzugt wird, ergibt sofort entsprechende Ausschläge. — „Innere, durch die Erhitzung entstandene mechanische Spannungen" bei dieser geringen Drahtdicke und hohen Temperatur anzunehmen, wäre kaum ansprechend!

*Versuch 15e* läßt einen wichtigen Punkt zutage treten: die überaus große Empfindlichkeit der Thermospannung 1. Art eines Drosselkreuzes für eine Veränderung der Berührungsfläche; nur wenn diese *äußerst klein* ist, wird die Thermospannung 1. Art eine hohe (Fig. 24, p. 69).

*Versuch 15f* läßt, mittels eines Drosselkreuzes aus Siliciumeisen, das Vorhandensein *außerordentlich starker* Thermospannungen 1. Art in diesem Material hervorgehen.

Durch *Versuch 15g* konnte festgestellt werden, *daß ein Drosselkreuz aus Graphit Thermospannungen 1. Art ergibt, die etwa 1,3mal größer sind als die Thermospannung des bekannten Le Chatelierschen Thermoelements* (Pt/PtRh 10 Proz.).

Noch höhere Thermospannungen wurden in *Versuch 15h* für ein Thermoelement 1. Art aus Wolfram festgestellt (ca. 0,02 Volt).

Genau verfolgt wurde die als Fehlerquelle zu befürchtende Einwirkung einer Oxydschicht (die bei den früheren Versuchen absichtlich ausgeschlossen war); bei Cu, Ta, Fe sowie bei Na ergibt eine Oxydschicht Zeichenveränderung.

Schließlich wurden am gesamten dem Verfasser zugänglichen Material Bestimmungen des Vorzeichens des Effekts vorgenommen (Tab. 20, p. 77). In wenigstens 22 als ganz sicher zu bezeichnenden Fällen wurde, wie die Theorie erfordert, deutliche Parallelität mit dem Vorzeichen des Thomsoneffekts gefunden; einige weniger sichere Fälle ergaben ebenso ausnahmslose Übereinstimmung.

**IV. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effektes direkt beweisen. 2. Flüssiges Quecksilber.**

Die bekannten zählebigen Einwände gegen die selbständige — von dem Peltiereffekt unabhängige — Existenz des Thomsoneffekts führten dazu, *die Realität unseres Effekts auch für Quecksilber nachzuweisen* (wie Haga diejenige des Thomsoneffekts für Quecksilber bewies und dadurch die fraglichen Einwände zum Verschwinden brachte).

Als am meisten aussichtsreich wurde in den *Versuchen 15 und 17* die Methode der Versuche 9 und 10 gewählt. Resultat: Es wurde bei Hg *ein sehr deutlicher Effekt gefunden, sein Vorzeichen aber war gerade das entgegengesetzte von demjenigen, das von dem als positiv angegebenen (Baedeker) Thomsoneffekts des Hg notwendig gefordert wird.*

*Versuch 18.* Die „flüssige" Parallele zu Versuch 11 (Rotationsapparat) ergab kein sehr zuverlässiges Resultat, schien aber jedenfalls die Existenz und das paradoxale Vorzeichen des Effekts in Hg zu bestätigen.

*Versuch 19* bestand einfach in einer experimentellen Bestimmung des Vorzeichens des Thomsoneffekts des benutzten Quecksilbers. Resultat: In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen sämtlicher Vorgänger wurde das Vorzeichen als *ein negatives* gefunden. Die genannte Angabe war also falsch und die Diskrepanz restlos verschwunden.

*Versuch 20* konnte außerdem, durch Anwendung — soweit möglich — des Drosselprinzips, am Panzergalvanometer kleine Ausschläge erhalten, die jedoch nicht als ganz sicher anzugeben sind. Um die Schwierigkeiten, welche mit dem Nachweise des Effekts in Hg — durch ein Galvanometer — notwendig verbunden sind, zu beleuchten, wurde angestellt folgender

*Versuch 21.* Dadurch wurde gezeigt, in welch hohem Maße die Thermospannung eines gegebenen Drosselkreuzes von der geringsten Menge eines den Drosselpunkt umgebenden, auch verhältnismäßig schlecht wärmeleitenden Stoffes (Glas) herabgesetzt wird.

Die nötigen Bedingungen, um durch ein Galvanometer größere Ausschlage für Hg zu erhalten, konnten im einzelnen angegeben werden; nach den jetzigen Kenntnissen ist es ohne

weiteres verständlich, daß die Versuche von Magnus, einen Effekt nachzuweisen, scheitern mußten. Sein negatives Resultat kann nicht weiter gegen die Realität einer stromliefernden Thermospannung in Hg angeführt werden — die außerdem in den Versuchen 16 und 17 nach einer besseren Methode sicher nachgewiesen wurde.

*Zusammenfassung.*

Aus diesem Rückblick dürfte genügend klar hervorgehen, daß keine Mühe gespart worden ist, um indirekte und direkte Methoden, sowohl einfachere Demonstrations- wie eingehende Präzisionsausführungen der verschiedenster Art ausfindig zu machen, um sichere Existenzbeweise des erwarteten Effekts, sowohl für festen als für flüssigen homogenen Leiter, reichlich und reiflich zu schaffen. Als besonders überzeugend dürfte die Tatsache wirken können, daß ein arbeitsleistender neuer Rotationsapparat gebaut werden konnte, und daß die Feststellung des Effekts in Quecksilber ein Vorzeichen ergab, das zum Korrigieren des Zeichens einer verbreiterten Angabe des Thomsoneffekts dieses Metalles führte.

Wir können demnach behaupten, daß *die Existenz des Effekts sicher bewiesen worden ist*; die noch reichlich übrigbleibende quantitative Forschungsarbeit betrifft die Natur, nicht die Existenz des Effekts.

### D. Allgemeine Diskussion.

Unter den zahlreichen Konsequenzen, teilweise fundamentaler Art, welche dem vorliegenden Resultate entspringen, seien die folgenden kurz berücksichtigt.

#### 1. Ersatz für den „Magnussatz".

a) Die erste und unmittelbarste Konsequenz des vorliegenden experimentellen Resultates ist, *daß der für die Thermoelektrizität bisher als grundlegend bezeichnete negative „Satz von Magnus" („Loi de Magnus") keine Gültigkeit mehr beanspruchen kann.*

Es muß im Gegenteil folgender positiver Satz als experimentell bewiesen festgeschlagen werden:

*In einem homogenen Leiter werden stromliefernde Potentialdifferenzen durch Asymmetrie des Temperaturgefälles hervorgerufen.*

Dieselben wurden als „*Thermospannungen 1. Art*" bezeichnet; der betreffende, sie erzeugende Leiter als „*Thermoelement 1. Art*".[1]) Die Bezeichnungen „*Thermospannungen 2. Art*", „*Thermoelement 2. Art*" werden demgemäß für die gewöhnlichen, aus zwei verschiedenen Stoffen bestehenden Thermokreise reserviert. Als verschiedene Stoffe wird dabei auch ein Stoff, der in verschiedenem Zustande vorhanden ist, bezeichnet.

b) Die notwendige — und hinreichende — Bedingung für das Zustandekommen einer *beträchtlicheren* Thermospannung 1. Art ist, daß die fragliche Asymmetrie[2]) *eine sehr ausgesprochene sein muß*; dies führt im allgemeinen darauf hinaus, *daß in einer Strecke des Leiters, die so beschränkt sein soll wie nur möglich, ein schroffes Temperaturgefälle aufrecht erhalten wird.*

c) Die Möglichkeit, ein derartiges schroffes Temperaturgefälle hervorzurufen und dauernd zu erhalten, ergibt in einfacher Weise ein Grundsatz, der als *Drosselprinzip* bezeichnet wurde:

*Der Leiter wird mit einer sehr scharfen Einschnürung (Drosselung) versehen.*

Dieselbe erfüllt zwei Funktionen: einmal ergibt die einer- bzw. andererseits der Drosselstelle stattfindende Erhitzung bzw. Abkühlung ohne weiteres das gewünschte erhebliche (nicht unendliche!) Temperaturgefälle, da ja die Berührungsfläche zwischen warm und kalt eine minimale ist, der ausgleichende Wärmetransport also größtenteils *gedrosselt* wird. Weiter ergibt die Geringheit der Berührungsfläche, daß die erzeugte Thermospannung 1. Art *nicht durch Wirbelströme größtenteils verloren geht* (vgl. unten, p. 144).

Der Besitz dieses Prinzips ergibt ein überraschend einfaches Mittel, ein leistungsfähiges Thermoelement 1. Art herzustellen: *es werden zwei identische Zylinder, Drähte, Splitter usw. aufeinander in Kreuzform gelegt.*

---

1) Wir können also folgende, anscheinend rationelle Definitionen aufstellen. *Thermoelement* ist ein Leiter, in dem stromliefernde Spannungen durch Unsymmetrie der Temperaturverteilung entstehen. Das *Thermoelement 1. Art* besteht aus *einem* homogenen Leiter. Das *Thermoelement 2. Art* besteht (wenigstens) aus *zwei* verschiedenen Leitern.

2) Vgl. unten p. 137, wo die Unsymmetrie etwas näher besprochen wird.

Ein solches *thermoelektrisches Drosselkreuz* besitzt mehrere bemerkenswerte Eigenschaften, wovon die wichtigste jedenfalls die Leistung einer beträchtlichen Thermospannung ist. So ergibt ein aus reinem Achesongraphit hergestelltes Drosselkreuz eine Thermospannung 1. Art, die ca. 1,8mal so groß ist wie die Thermospannung 2. Art des gewöhnlichen Le Chatelierschen Pt/PtRh-Thermoelements.

d) Betreffend des von W. Thomson als nicht unwahrscheinlich angesehenen, von Magnus, Le Roux u. a. vergebens nachgespürten Einflusses eines verschiedenen Querschnitts des Leiters läßt sich demgemäß folgendes sagen. Damit eine Änderung des Querschnittes thermoelektrisch wirksam sein soll, muß dieselbe eine scharf lokal begrenzte Verjüngung darstellen und selbst *möglichst symmetrisch* sein; dadurch entsteht bei Erhitzung ein *möglichst asymmetrisches* Temperaturgefälle im Leiter, das für die Thermospannung die Entstehungsbedingung ist.

Das Werden und Wandeln des „Magnusschen Gesetzes" zeigt, wie vorsichtig Verallgemeinerungen eines negativen Resultates vorgenommen werden müssen!

### 2. Betreffend die Theorie der Thermoelektrizität.

a) Die Thomsonsche — sowie alle späteren — Theorien der Thermoelektrizität gingen von der Gültigkeit des Magnusschen Satzes aus. Da derselbe nicht weiter aufrecht zu erhalten ist, wie soeben dargetan, folgt unvermeidlich, daß eine *Revision der Theorie vorgenommen werden muß.* Als nicht hinreichend muß der Grundansatz des Thomsoneffekts hingestellt werden, welcher, als das einfachste, ja angenommen hat

$$(1) \qquad W_{\text{Thomson}} = Q\int_{t_1}^{t_2} \sigma \cdot \frac{dt}{dx} \cdot dx = Q\int_{t_1}^{t_2} \sigma\, dt,$$

wo

$W$ = erzeugte Wärmemenge,
$Q$ = hindurchgeführte Elektrizitätsmenge,
$t$ = Temperatur,
$x$ = Koordinate des Stabes,
$\sigma$ = Materialkonstante.

Diesem Ansatze — der keineswegs als durch eingehende Experimente geprüft gelten kann — liegt ja die Annahme zugrunde, daß diejenige Potentialdifferenz, als welche das Integral

aufgefaßt werden kann, nur von den Endtemperaturen $t_1$ und $t_2$, *nicht aber von der Temperaturverteilung* abhängig ist.

Durch vorliegende Untersuchungen ist nun bewiesen worden, daß die Potentialdifferenz (Thermospannung 1. Art) tatsächlich von der Temperaturverteilung ganz entschieden abhängig ist.

b) Demgemäß muß unbedingt, soweit sich übersehen läßt, (1) die Temperaturverteilung enthalten, also etwa unter der allgemeinen Form

$$W_{\text{Thomson}} = Q \int_{t_1}^{t_2} \sigma F(t)\, dt \tag{2}$$

geschrieben werden, wo $F(t)$ eine von der Temperaturverteilung abhängige Funktion darstellt. Da es sich nunmehr gezeigt hat, daß die wohl allereinfachste Thomsonsche Annahme $F(t) = 1$ ungenügend ist, so gilt es demnächst, eine einfache Annahme aufzustellen.

Dies kann natürlich nur nach fortgesetztem experimentellem Studium erfolgen.

c) Verfasser möchte deshalb nur bemerken, daß die Annahme

$$F(t) = \frac{dt}{dx}$$

sehr einfach erscheint; die daraus hervorgehende Gleichung

$$W_{\text{Thomson}} = Q \int_{t_1}^{t_2} \sigma \frac{dt}{dx} \cdot dt \tag{3}$$

scheint demgemäß wert, geprüft zu werden.

### 3. Frühere Beobachtungen: Auseinandersetzung des Begriffes „Inhomogenität".

a) Es ist schon im vorigen (p. 60) hervorgehoben worden, daß die nach dem hier gewonnenen Drosselprinzip systematisch gewählten Anordnungen gewisse Übereinstimmung ergeben mit älteren Beobachtungen von Becquerel u. a.

„Becquerel, Magnus, Le Roux, Gaugain, Rosing, Egg-Sieberg u. a. haben gezeigt, daß Berührung von gleichartigen Metallen, die *verschiedene Temperatur* haben, thermoelektrische Ströme hervorrufen kann. Es ist schwer zu entscheiden, ob nicht etwa in diesem Falle die Hauptrolle der

durch die Erwärmung hervorgerufenen Strukturänderung zufällt, ähnlich der durch mechanische Einwirkung hervorgerufenen."[1])

---

1) O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. Bd. IV, 1. p. 715. Braunschweig 1908. — Es gehört nicht zum Plane der vorliegenden Arbeit, eine eingehende, kritische Diskussion der zahlreichen Beobachtungen zu geben, wo man im scheinbar homogenen Metall Thermoströme gefunden hat. Da indessen von geschätzter Seite meine Aufmerksamkeit besonders auf die Beobachtungen des letztgenannten Autors gelenkt wurde, seien dieselben näher berücksichtigt.

H. Egg-Sieberg (Elektrotechn. Zeitschr. 21. p. 619. 1900) stellte, an F. Kohlrauschs bekannter Theorie anlehnend, die *Hypothese* auf, daß in homogenen Metallen bei unsymmetrischem Temperaturgefälle Thermoströme entstehen. Bei aller Anerkennung der Gesichtspunkte dieses Autors — wenigstens teilweise, denn gewisse Vermutungen über einen Einfluß der Wärmestrahlung, welche schon von C. Heinke (Handb. d. Elektrotechnik. Bd. I, 1. p. 260. Leipzig 1902) zurückgewiesen wurden, kann ich nicht teilen — muß doch festgestellt werden, daß die aufgestellte Hypothese ebensowenig von Egg-Sieberg wie von früheren Beobachtern bewiesen worden ist, so daß die zitierte skeptische Aussage Chwolsons vollständig berechtigt ist.

Tatsächlich hat Egg-Sieberg fast ausschließlich *Eisendraht* benutzt, der zu Glühtemperatur erhitzt wurde (bei dem wohl wichtigsten Versuch „zwischen Roth- und Weißglühhitze"). Daß bei ähnlicher Anordnung (ausgespannter 0,3 mm Fe-Draht mit einer bewegten Spiritusflamme geglüht) starke Thermoströme entstehen (H. Le Chatelier 1886, F. T. Trouton 1887, W. F. Barrett 1900) ist indessen fast nur auf die Allotropie des Eisens zurückzuführen, wie von den genannten Autoren richtig erkannt; die Anordnung ist sogar als eine Bestimmungsmethode der allotropen Umwandlungen des Eisens benutzt worden (C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 13. p. 56. 1916; Compt. rend. 162. p. 297 u. 979. 1916; Journ. Iron and Steel Inst. 1. p. 211. 1916. — Vgl. unten p. 135).

Im Falle des Fe tritt also wegen Allotropie eine wirkliche Heterogenität des Materiales auf. Der genannte Autor hätte sich leicht davon überzeugen können, daß Thermospannungen der fraglichen Größenordnung (1 Millivolt) bei jedem Metalle — wie Pt oder Cu —, wo Allotropie nicht mitspielt, mit der benutzten Anordnung gar nicht zu beobachten sind.

Von anderen Metallen hat Egg-Sieberg nur Kupfer herangezogen (glühendes Cu auf kaltes Cu gelegt!), wobei in keiner Weise der naheliegende Einfluß des Oxyds berücksichtigt wurde.

Egg-Siebergs Versuch, die „elektromotorische Gegenkraft" des Lichtbogens (Größenordnung 30—40 Volt!) auf thermoelektrische Spannungen der Bogenkohle zurückzuführen, scheint nicht geeignet zu sein, das Vertrauen zu seinen Ausführungen zu erhöhen.

b) Demgemäß ist es natürlich, sich die Frage zu stellen, ob der im vorigen festgestellte Effekt als neu zu betrachten ist?

Es scheint mir recht schwierig, anzunehmen, daß nicht wenigstens einige der genannten Autoren wirklich Thermokräfte 1. Art beobachtet haben; etwas Bestimmtes darüber auszusagen ist aber schwierig, denn fast sämtliche Forscher sowie Lehrbuchsverfasser dürften solche Thermokräfte nur „Strukturänderungen" oder inneren Spannungen, welche durch die Erhitzung hervorgerufen werden sollten, zugeschrieben haben.[1])

Wenigstens ist es sicher, daß gerade Magnus — dessen Arbeit als Richtschnur gehalten wurde — die diesbezüglichen Beobachtungen Becquerels als durch solche *sekundäre* Ursachen hervorgerufen bestimmt hingestellt hat. Magnus war sogar so überzeugt, daß die entstehenden Thermospannungen nur von vorhandenen Kaltbearbeitungsspannungen herrührten, daß er das Zusammenlegen eines erhitzten und gekühlten Drahtes (verschiedener Bearbeitungsgrad!) als eine Bestimmungsmethode benutzte, um dem Einfluß der Kaltbearbeitung nachzugehen. Da er ein ziemlich großes Gewicht (von 1 Pfd.) gegen die Kreuzstelle drücken ließ, ist es ja (in Anbetracht

---

Wenn also Egg-Siebergs Versuche zu denjenigen gehören dürften, durch welche gerade die recht allgemeine Meinung erhärtet wurde, daß Thermoströme in homogenen Leitern nur dann zu beobachten sind, wenn sekundäre Ursachen wie Allotropie, Oxydschicht usw. mitspielen, muß andererseits festgestellt werden, daß er die Vorzüge und wichtigen Konsequenzen der Kohlrauschschen Theorie richtig verstanden hat. Es ist ihm aber in keiner Weise gelungen, sie experimentell zu beweisen.

1) Eine gewisse Ausnahme besteht, soviel ich weiß, nur für H. Bouasse, welcher in seinem vorzüglichen Lehrbuch (Cours de Physique, T. 2, Paris [sans date], p. 164) sich vorsichtiger ausdrückt als sonst üblich. Betreffend eines homogenen Kreises heißt es nämlich: „L'expérience montre *qu'il n'y existe aucun courant permanent, quelle que soit la distribution continue des temperatures*". Die Reservation, welche in dem von mir hervorgehobenen Wort *continue* liegt, ist anscheinend deshalb gemacht, weil Bouasse *sehr richtig* das Entstehen von Thermospannungen im homogenen Kreise anerkennt (Versuche von Becquerel); nur macht er, um keinen logischen Widerspruch zu bekommen, die Annahme, daß dabei die Temperatur *diskontinuierlich*, d. h. das Temperaturgefälle *unendlich groß sei*. Wir wissen zwar nunmehr, durch das reichlich vorhandene neue Beobachtungsmaterial, daß diese Deutung nicht mehr aufrecht zu erhalten ist; es ist mir aber ein Vergnügen, festzustellen, daß die Darstellung dieses Physikers logischer ist, als dies sonst der Fall sein dürfte. — Vgl. auch vorige Fußnote.

des Versuches 15e) wahrscheinlich, daß die Berührungsfläche des Kreuzes so groß war, daß seine Ausschläge wirklich — wie er meinte — ausschließlich, oder wenigstens größtenteils, von solchem wirklichen Materialunterschiede herrührten.

Es ist ja übrigens einleuchtend, daß nachdem W. Thomson die kräftige thermoelektrische Wirkung sowohl vorübergehender wie bleibender Deformationen entdeckt hatte, man äußerst vorsichtig bleiben mußte gegen die Annahme *noch einer* Ursache von Thermospannungen, nämlich Änderungen des Temperaturgefälles.

c) Da man im Laufe der Zeit in recht unklarer Weise „*Inhomogenitäten*", „*Änderungen des Molekularzustandes*", „*Strukturdifferenzen*" usw. herangezogen hat, um den Thomsoneffekt auf den Peltiereffekt zurückzuführen, und insbesondere, um jeden Thermostrom im einmetallischen Kreis wegzuerklären, erschien es wünschenswert, eine Auseinandersetzung folgen zu lassen dessen, was man, vom modern metallographischen Standpunkte aus, unter dem Ausdrucke „*Inhomogenität*" zu verstehen hat.

In erster Linie sind für unseren Zweck zu unterscheiden:

1. *Lokale Inhomogenitäten*, von vorübergehenden Temperaturänderungen *wesentlich* unabhängig.

2. *Temporäre Inhomogenitäten*, welche

   A. durch Temperaturänderung *direkt* hervorgerufen werden; oder welche

   B. als das Resultat von *vorübergehenden mechanischen Spannungen indirekt* (oder scheinbar) von Temperaturänderungen entstehen sollen.

1. Die *lokalen Inhomogenitäten* können auf drei verschiedene Umstände zurückgeführt werden.

1 $\alpha$) Lokale Abweichungen der *chemischen Zusammensetzung* (Konzentrationsunterschiede). — Können im allgemeinen nur durch *langwieriges Erhitzen* auf hohe Temperatur (Ausglühen) entfernt, d. h. gleichmäßig verteilt werden („Normalisieren").

1 $\beta$) Lokale Unterschiede der *Mikrostruktur*, insbesondere der *mechanischen Deformation* der Gefügsbestandteile. Die das Metall aufbauenden Kristallkörner sind a) durch „*Kippschiebung*" (einfache Schiebung, welche zur Zwillingsbildung Anlaß gibt) deformiert, oder b) etwa durch *Parallelschiebung*

unterteilt (vgl, die „kataklastische Struktur" der Petrographie); zu dieser Kategorie hört die Annahme einer „amorphen Phase" (w. T. Beilby). — Können im allgemeinen durch (mehr oder Geniger anhaltendes) Ausglühen entfernt werden.

1$\gamma$) Lokale Unterschiede der *kristallographischen Orientierung*; vorhanden nur bei stark anisotropen Metallen, mit ausgesprochener Vektorialität und Fähigkeit, große Kristallkörner zu bilden (wie Bi und Sb). — Bleiben im allgemeinen auch nach längerem Erhitzen bestehen.

2. Bei den *temporären Inhomogenitäten A* sind folgende Fälle zu unterscheiden:

2$A\alpha$) Eine Erhitzung führt wirkliche (homogene) *Änderung des Molekularzustandes* herbei; dies trifft (nach A. Smits und C. Benedicks[1]) für Stoffe mit ausgesprochener Neigung zur Allotropie in kontinuierlicher Weise zu (P, S; Fe).

Diese Änderungen gehen mit der Temperaturänderung zurück, aber *immer erst nach gewisser Zeit* (molekulare Umlagerungen ergeben immer eine gewisse Hysteresis der Temperatur).

2$A\beta$) Eine Erhitzung führt zum Auftreten einer *neuen* (allotropen) *Phase* (heterogene Änderung). Der altbekannte Fall eines allotropen oder polymorphen Umwandlungspunktes (wie der vorgenannte $Cu_2HgJ_4$ bei 71°!).

Geht wie im vorigen Falle nur mit gewisser Temperaturhysteresis zurück.

2$A\gamma$) Eine Erhitzung soll allgemein *eine Veränderung des physikalischen Zustandes*, welche mit der Temperatur sofort zurückgeht, ergeben können (Clausius u. a.).

2$B$) Übrig bleibt der Fall, daß *vorübergehende mechanische Spannungen*, von Temperaturänderungen (bei verschiedenem Querschnitt des Leiters!) hervorgerufen, zu Inhomogenität, als scheinbare Temperaturfunktion, Anlaß geben kann.

Es soll jetzt kurz auseinandergesetzt werden, inwieweit diese verschiedenen Inhomogenitäten in einem metallischen Kreise (stromliefernde) *Thermospannungen* liefern können, und ob die in vorliegender Arbeit beobachteten Thermospannungen darauf zurückgeführt werden können.

---

1) Vgl. C. Benedicks, Journ. of the Iron and Steel Inst. 2. p. 242. 1912; 1. p. 407. 1914; 8. Intern. Congr. of Appl. Chem. 22. p. 13. 1912.

1$\alpha$) und 1$\beta$) verursachen, einzeln oder beide, die allgemein bekannten, unregelmäßig wechselnden Thermospannungen, die, wenn es sich um genaue Thermoelemente handelt, einer sorgfältigen Auswahl homogenen Drahtes benötigen. Charakteristisch ist, daß beim Erhitzen eines gegebenen Punktes immer gleichgerichtete Spannun gerhalten wird. — Als Fehlerquelle hier durch eine Anzahl Versuche ausgeschlossen, z. B. durch Versuch 15d (verschweißtes Drosselkreuz aus 0,05 mm Pt).

1$\gamma$) dürfte schon von Seebeck beobachtet worden sein. — Wird reines Bi Kahlbaum in eine Porzellanrinne gegossen, mit Bi-Drähten als Zuleitungen, so beobachtet man an einem angeschlossenen Galvanometer sehr kräftige Ausschläge, wenn eine kleine Flamme der Rinne entlang geführt wird (besonders beim Passieren der Grenzen zwischen verschieden orientierten Kristallkörnern). Diese Fehlerquelle muß unbedingt bei thermoelektrischer Arbeit mit Bi genau berücksichtigt werden.[1]) Hier kommt sie nicht in Frage.

2$A\alpha$) bzw. 2$A\beta$) wurde neuerdings von C. Benedicks[2]) benutzt, um im Eisen auf eine neue Weise Veränderungen des Molekularzustandes nachzuweisen. (Fe-Draht durch kleinen elektrischen Ofen geführt; Ausschläge wegen der Temperaturhysterese erhalten.)

Diese Erscheinung könnte nur in einigen seltenen Ausnahmefällen, unmöglich aber für ein Metall wie Pt und zahlreiche andere, das Entstehen von Thermokräften erklären.

(2$A\gamma$ sei sofort besprochen.)

2$B$) ist eine reine Annahme (Le Roux), die in keinem einzigen Falle festgestellt worden ist. Als Fehlerquelle wird sie hier durch mehrere Versuche ausgeschlossen, wie z. B. durch das Entstehen sehr kräftiger, bleibender Thermospannungen im weichen Metall Natrium, das für mechanische Spannungen überaus nachgiebig ist; die kräftige, konstante Wirkung eines Drosselkreuzes aus 0,05 mm dickem Pt-Draht, wo doch irgendwie beträchtlichere Spannungen ausgeschlossen sind, und ganz besonders der Nachweis des Effekts in Queck-

1) Der von K. Siebel, Diss. Kiel 1914 (Ann. d. Phys. **45**. p. 839. 1914) beobachtete Sprung in der Thermokraft des Bi beim Erstarren ist m. E. auf diese Fehlerquelle zurückzuführen (Umorientieren).

2) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **13**. p. 56. 1916; Compt. rend. **162**. p. 297. 1916; Journ. Iron and Steel Inst. **1**. p. 211. 1916.

silber, eliminiert m. E. mit vollständiger Sicherheit diese Erklärungsmöglichkeit.

Als „Inhomogenität" könnte man möglicherweise eine *Oxydschicht* auffassen; als Fehlerquelle ist dies ganz ausgeschlossen (vgl. p. 74).

Als mögliche „Inhomogenität" bleibt also zunächst nur der Fall $2A\gamma$) übrig. Die einzige *physikalische Veränderung*, die sich hier aus irgendeinem Grunde anführen ließe, ist zunächst die *veränderte thermische Agitation*. Da diese aber eine eindeutige Temperaturfunktion ist, sind die darauf evtl. zurückgeführten Thermospannungen jedenfalls *auch als Temperaturfunktionen anzuerkennen*.

Wollte man als *physikalische Veränderung* irgendeine andere Eigenschaft (*B*) hinstellen (z. B. das spezifische Gewicht — was tatsächlich vorgekommen ist; es ist jedenfalls eine Temperaturfunktion!), indem man sagen würde: die Eigenschaft *A* (etwa Thermospannung 1. Art!) sei *nicht* selbst eine Temperaturfunktion, sondern „*nur*" eine (eindeutige) Funktion von *B*, dann ist dies kaum rein logisch anfechtbar. Dann ist aber einzuwenden, daß es in diesem Falle unerläßlich ist, anzunehmen, daß *B nicht nur Funktion*, sondern *eindeutige Funktion* ist von der Temperatur, und dann ist es das Einfachste — und mit aller wissenschaftlichen Praxis allein übereinstimmend —, *A selbst als direkte* (eindeutige) *Temperaturfunktion* anzuerkennen.

*Schlußfolgerung.* — Wollte man nicht eine „Thermospannung 1. Art" (1 Metall!) mit ebenso großem Rechte als Temperaturfunktion anerkennen, wie eine „Thermospannung 2. Art" (2 Metalle!) als solche anerkannt wird, sondern erstere auf „Inhomogenität" zurückführen, *dann wird diese „Inhomogenität" etwas physikalisch Neues darstellen*; denn oben sind praktisch sämtliche bis jetzt bekannte Arten auseinandergesetzt worden.

d) Aus dem, was angeführt worden ist, erscheint es recht wahrscheinlich, obgleich es sich kaum sicher sagen läßt, daß vereinzelte Beobachtungen schon alten Datums auf Thermokräfte 1. Art zurückzuführen sind; sie wurden aber durchgehend als Thermokräfte 2. Art gedeutet.

Unter diesen Umständen erscheint es wohl richtig, die Entstehung von Thermokräften 1. Art — welche man ja bis

heute bestritten hat —, nachdem sie tatsächlich bewiesen worden sind, als einen neuen Effekt zu bezeichnen.

#### 4. Beziehungen zu den übrigen drei thermoelektrischen Effekten.

a) Der lange Zeit hindurch bestrittene, erst jetzt bewiesene Effekt vervollständigt in recht symmetrischer Weise den Komplex der übrigen drei thermoelektrischen Effekte. In der Tat ist, wie es mir scheint, der neue Effekt als *der thermoelektrische Grundeffekt* zu bezeichnen, da er einfacher ist als die übrigen und diese als aus ihm ableitbar erscheinen. Indem wir das Einfachere vor dem Komplizierteren anführen, ergibt sich nunmehr folgendes:

Übersichtsschema der Thermoelektrizität.

| | Anzahl im Leiterkreis eingehender Metalle (oder Stoffe) | |
|---|---|---|
| | 1 (homogener Kreis) | 2 (heterogener Kreis) |
| Unsymmetrische Temperaturverteilung ergibt elektrischen Strom | Benedicks (1916) | Seebeck (1821) |
| Elektrischer Strom ergibt unsymmetrische Temperaturverteilung | Thomson (1856) | Peltier (1834) |

Hinzugefügt ist das Jahr der ersten, den betreffenden Effekt feststellenden Veröffentlichung.

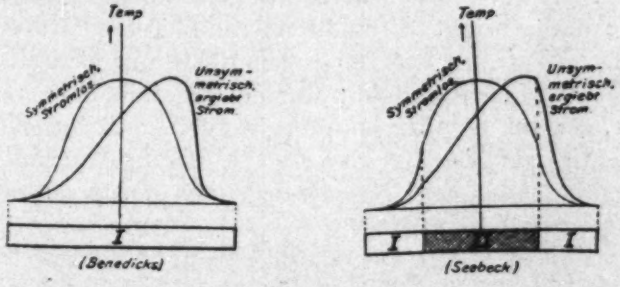



Fig. 29.

Da der Ausdruck „unsymmetrische Temperaturverteilung" vielleicht nicht ohne weiteres klar ist, sei noch auf Fig. 29 hingewiesen. Der Kreis ist als gerader Leiter zu denken und soll an

beiden Enden dieselbe Temperatur besitzen. Ist der Kreis heterogen, so wird das zweite Metall als symmetrisch eingeschaltet gedacht.

b) Es ist bemerkenswert, daß die *direkten Effekte* (diejenigen der oberen Zeile) bedeutend intensiver, mit unempfindlichen Mitteln leichter festzustellen sind als die *indirekten Effekte* (untere Zeile). Bei Glühhitze ergibt z. B., wie wir gesehen haben, ein Thermoelement 1. Art aus Graphit eine Thermospannung von ca. 0,01 Volt, also eine mit sehr einfachen Mitteln festzustellende Größe; der Thomsoneffekt des Graphits ist so schwierig zu messen, daß J. Koenigsberger und J. Weiss[1]) nur noch seine Größenordnung (auf $\pm 70$ Proz.) feststellen konnten.

c) Gegen das Schema läßt sich aber folgender Einwand erheben: Wenn es sehr übersichtlich und symmetrisch aussieht, ist dies nur dadurch erreicht, daß ein tatsächlich bekannter Unterschied zwischen Thomson- und Peltiereffekt nicht zum Vorschein kommt; dieser Effekt kommt ja schon bei konstanter Temperatur zustande, während doch jener Effekt nur bei Anwesenheit eines Temperaturgefälles beobachtet worden ist. Ich will keineswegs die Richtigkeit dieser Bemerkung bestreiten: *sie hebt einen Punkt mangelnder Symmetrie hervor.* Mit diesem Geständnis könnte man sich vielleicht begnügen. Wir wollen aber *nicht* auf diesem Punkte stehen bleiben. In der Tat ist die Beziehung zwischen Seebeck- und Peltiereffekt als eine durchaus sicher festgestellte zu betrachten: ein Thermoelement 2. Art habe überall gleiche Temperatur; dann bringt Stromdurchleitung Temperaturdifferenz zustande. Wenn nun die Heterogeneffekte nur etwa als *Differenzfälle* der Homogeneffekte aufzufassen sind, dann muß unbedingt, scheint es mir, gefordert werden, daß folgende Aussage richtig ist: *ein Thermoelement 1. Art habe überall gleiche Temperatur; dann muß Stromdurchleitung Temperaturdifferenz zustande bringen können.*

Jene Mittel, welche uns erlaubt haben, brauchbare Thermoelemente 1. Art herzustellen, müssen uns gleichfalls instand setzen, *auch bei konstanter Temperatur eine direkte Mitführung von Wärme durch die Elektrizität nachzuweisen.* Wir stehen

1) J. Koenigsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. **35.** p. 1. 1911.

hier, wenn ich nicht irre, vor einer wichtigen Entdeckung: derjenigen des sozusagen *generalisierten Thomsoneffekts.*

Nur ein solcher würde dieses Gebiet zum gewissen Abschluß bringen können. Experimente sind planiert worden.[1])

### 5. Beziehungen zur metallischen Wärmeleitung.

a) In Winkelmanns Handbuch schreibt L. Graetz[2]): „Bei der Untersuchung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten ist die erste Aufgabe, die Strömungen innerhalb der Flüssigkeiten, durch welche Wärme transportiert wird, zu vermeiden."

Es ist nun recht auffallend, daß diese bei der Wärmeleitung von Flüssigkeiten (und Gasen) störend wirkende *Schwierigkeit, Strömungen zu verhindern,* nach dem, was wir jetzt wissen, etwa in ebenso hohem Grade *bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines festen Leiters* zu berücksichtigen ist.

Die *Strömungen der Flüssigkeit,* in jenem Falle, bewirken eine *scheinbar erhöhte Wärmeleitfähigkeit,* die der betreffenden Flüssigkeit doch einigermaßen charakteristisch ist (als von Viskosität, thermischer Ausdehnung usw. abhängig). Die *Strömungen der Elektrizität,* in diesem Falle, bewirken ebenfalls eine *scheinbar erhöhte Wärmeleitfähigkeit,* die, wie wir sehen werden, von elektrischer Leitfähigkeit und Thomsoneffekt abhängig sein dürfte.

b) Um die *rein thermische Leitfähigkeit* eines Metalles bestimmen zu können, d. h. diejenige Leitfähigkeit, die ihm zukommen würde, wenn er elektrisch nichtleitend wäre, ist es unerläßlich, *daß das Metall sich in so fein unterteiltem Zustande befindet* (Bündel von Haardrähten, zu Spiralen aufgewundene Dünnfolien usw.), daß die im Metall auftretenden Thermoströme 1. Art den größten Teil ihres (durch Thomson-

---

1) Nachdem obiges geschrieben worden war gelang es mir, festzustellen: 1. daß dieser „generalisierte Thomsoneffekt" — d. h. die Fähigkeit eines elektrischen Stromes, auch beim Passieren durch ein überall gleich temperiertes Metall Wärme zu transportieren — tatsächlich existiert; 2. daß dieser Effekt in Kupfer eine Mitführung der Wärme in der Richtung des Stromes darstellt, in Stahl aber in entgegengesetzter Richtung, und 3. daß die mitgeführte Wärmemenge in erster Annäherung der Stromstärke proportional ist. — Näheres in einer demnächst zu erscheinenden Veröffentlichung.

2) L. Graetz in Winkelmanns Handbuch der Physik. 2. Aufl. III. Bd. p. 514. Leipzig 1906.

effekt) wärmetransportierenden Einflusses einbüßen. Wahrscheinlich muß man sich begnügen, die rein thermische Leitfähigkeit durch Extrapolation zu erhalten.

Bei den obigen Versuchen 4—8, wo der Feinverteilungsgrad — im Vergleich mit den möglichen Bahnen lokaler Wirbelströme — doch nur ein grober war, wurde die Verminderung nicht *sicher* mehr als von der Größenordnung 5—10 Proz.; die Bestimmung an dünnsten Lamellen, wo man sich den molekularen Größen nähert, wie man sie in bezug auf die *elektrische Leitfähigkeit* untersucht hat, wird voraussichtlich beträchtliche Verminderung der Wärmeleitung ergeben.

Um diese Frage zu beurteilen, werden wir noch eine wichtige Tatsache ins Auge fassen (p. 141).

c) Hier sei zuerst folgendes ausdrücklich hervorzuheben. Die „*Wärmeleitfähigkeit*" $k$, wie sie bis jetzt (seit A. J. Ångström u. a.) mit den verschiedensten Methoden, aber immer an *massiven Probestücken*[1]) für feste Metalle und Legierungen bestimmt worden ist, ist demgemäß zweckmäßig in zwei verschiedene Anteile zu zergliedern.

1. *Ein rein thermischer Anteil*, welcher im allgemeinen (bei Metallen) nur ein Bruchteil des gesamten ausmachen dürfte. Nach der Auffassung der Agglomerationstheorie ist dieser Anteil jedoch als proportional mit der Atomfrequenz $\nu$ anzunehmen; bei hoher $\nu$ ist also eine hohe, rein thermische Leitfähigkeit zu erwarten. Dies wird z. B. dadurch gut bestätigt, daß der Diamant, dem höheres $\nu$ zukommt als irgendeinem anderen Stoffe, auch eine außerordentlich hohe, rein thermische Leitfähigkeit besitzt: bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0,4[2]), was bedeutend höher ist als für eine Mehrzahl der Metalle.

2. *Ein thermoelektrischer Anteil*: der hier bewiesene Effekt muß bei vorhandener Temperaturdifferenz in einem homogenen

1) Es ist bemerkenswert, daß bis jetzt keine andere Beziehung zwischen $k$ und Durchmesser $d$ des Probestabes beobachtet wurde als diejenige, welche N. Eumorfopoulos (Phil. Mag. [5] **38**. p. 280. 1894; L. Graetz in Winkelmanns Handbuch) gefunden zu haben meinte: $k$ sollte mit *wachsendem* $d$ (von 3,4—9,7 mm!) *abnehmen* — ein Resultat, das mit Recht von L. Graetz angezweifelt wird.

2) A. Eucken, Ber. d. D. Phys. Ges. **13**. p. 833. 1911; Tabl. Ann. **2**. p. 51. 1913.

Metall kräftige elektrische Wirbelströme hervorrufen, die so beschaffen sind, daß sie durch Thomsoneffekt den Temperaturausgleich erleichtern.[1])

Dieser Anteil muß steigen: 1. mit der *elektrischen Leitfähigkeit* des Metalles und 2. mit seinem *Thomsonkoeffizienten*; von dem Vorzeichen dieser Größe ist er dagegen unabhängig zu erwarten (für den Wärmetransport muß es gleichgültig sein, in welcher Richtung die Thermoströne zirkulieren).

Für ein Metall wie Blei, wo der Thomsonkoeffizient nahezu gleich Null ist, kann — wie in den Isolatoren — dieser Teil vielleicht gänzlich vernachlässigt werden; *für Blei würde also die scheinbare* (aus 1. und 2. bestehende) *Wärmeleitfähigkeit mit der wirklichen* (rein thermischen, 1.) *zusammenfallen können.*

d) Eine Konsequenz des Angeführten ist folgendes. Wird für verschiedene Metalle *von annähernd derselben elektrischen Leitfähigkeit* die gemessene (scheinbare) Wärmeleitfähigkeit $k$ als Ordinate, der absolute Betrag des Thomsonkoeffizienten $\sigma$ als Abszissen aufgeführt, so muß $k$ einen Mindestwert für $\sigma = 0$ aufweisen.

*Diese Konsequenz der Existenz des neuen Effekts wird in auffallender Weise durch die Erfahrung bestätigt.* Dies ist aus Fig. 30 ersichtlich. Bei der Zeichnung dieser Figur bediente ich mich des Ziffernmaterials, das von J. Radakovits[2]) angeführt wurde; diesem Verfasser ist das Vorhandensein einer gewissen Beziehung zwischen Wärmeleitung und Thomsoneffekt schon aufgefallen; seine Darstellung ist mehr kompliziert, läßt aber schon eine Ausnahmestellung für Pb sehr deutlich zum Vorschein kommen.[3])

---

1) Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß die Annahme kräftiger elektrischer Wirbelströme in einem homogenen Metalle, mit *sehr starken Wirkungen*, für die Physik ja nichts neues Unbewiesenes ist. Wir brauchen ja nur das Wort *Foucaultströme* zu nennen. — Etwas einigermaßen Analoges bieten ja auch die Ströme der *elektrolytischen Lokalelemente*.

2) J. Radakovits, Physik. Zeitschr. 8. p. 505. 1907.

3) Der Versuch dieses Autors, eine universelle Beziehung zwischen $k$ und $\sigma$ herauszufinden, und zwar der Form

$$K = A\sigma l^{-a\sigma},$$

wo $A$ und $a$ Konstanten sind (für $\sigma > 0$; andere Konstanten für $\sigma < 0$), ist wohl als aussichtslos zu betrachten; denn abgesehen davon, daß diese

Unter allen bekannten typischen Metallen hat das Blei tatsächlich das geringste $k$ (Fig. 30).[1])

Von diesem (annähernden) „Nullpunkte" aus steigt nun $k$, wenigstens für jede Vertikalreihe des periodischen Schemas, recht regelmäßig. *Die Steigerung steht aber in einer auffallenden Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit.*

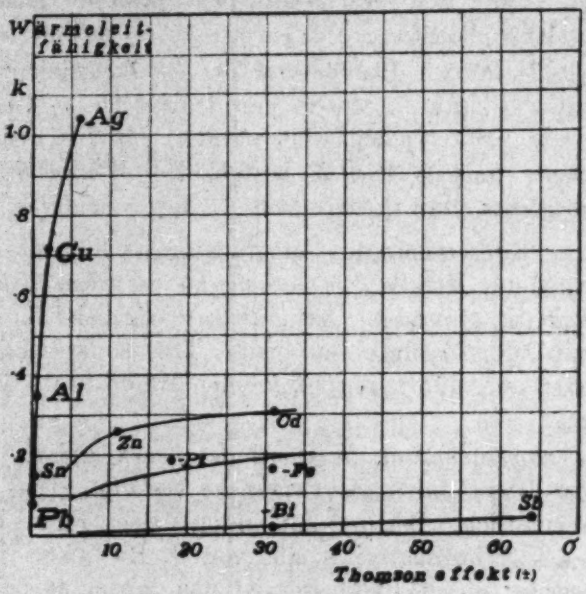



Fig. 30.

Für die vorzüglichen Elektrizitätsleiter Cu, Ag (elektrische Leitfähigkeit bei 18°, 0,60 bzw. 0,64 . $10^6$ 1/Ohm) ist der Anwachs ein sehr kräftiger; derselben Kurve schließt sich auch der gute Elektrizitätsleiter Al (0,37), vielleicht auch Sn (0,09) an. Für die schlechter leitenden Zn und Cd (0,17, 0,14) ist der Anwachs schon bedeutend geringer; für Pt und Fe (0,09, 0,10) am geringsten.

---

Annahme für $\sigma = 0$ auch $k = 0$ ergibt (was nur für den thermoelektrischen Anteil richtig sein kann), berücksichtigt sie ja nicht die elektrische Leitfähigkeit, die sicher von einschneidender Bedeutung ist und in keiner einfachen Baziehung zu $\sigma$ steht.

1) Dies $k$ entspricht etwa, können wir sagen, der thermischen Leitfähigkeit eines gewöhnlichen Metalles, das bei allen Temperaturen dieselbe *Affinität für die Elektronen* hätte (oder aber, das die Elektronen überhaupt nicht fortschaffen könnte).

Den auf der Grenze zu den Halbmetallen stehenden Bi und Sb muß allerdings ein besonderes „Nullmetall" zugesprochen werden, was ja durchaus plausibel erscheint (streng genommen wäre wenigstens für jede Vertikalreihe ein besonderes „Nullmetall" zu erwarten!).

Ohne Kenntnis der fraglichen thermoelektrischen Effekte dürfte das Verständnis der in Fig. 30 dargestellten Beziehungen keine Erklärung haben.

Jetzt stellen diese Beziehungen eine Bestätigung der Wirkung des neuen Effekts dar, die m. E. deshalb ganz besonders wertvoll ist, *weil es sich ja ausschließlich um ein altes, von vielen Forschern geprüftes Beobachtungsmaterial handelt.*

### 6. Gesetz von Wiedemann-Franz.

a) Die annähernde Proportionalität zwischen (scheinbarer) thermischer ($k$) und elektrischer ($\varkappa$) Leitfähigkeit (Wiedemann-Franzsches Gesetz) geht in großen Zügen aus dem schon angeführten Verhältnisse hervor. Nach der vom Verfasser dargestellten Theorie dürfte 1. sowohl die rein thermische wie die elektrische Leitfähigkeit als Faktor die Atomfrequenz $\nu$ enthalten, wozu noch kommt 2., daß der thermoelektrische Anteil von $k$ etwa mit $\varkappa$ proportional ansteigt (Thomsonwärme mit Stromstärke proportional!).

Daß nicht, wie bei Drude, eine *exakte* Proportionalität hervorgeht, ist nur etwa als ein Wirklichkeitskriterium zu bezeichnen. Tatsächlich ist, wovon man sich leicht überzeugt, die fragliche Proportionalität *nur eine recht grobe*[1]), mit starken periodischen Abweichungen; es steht zu erwarten, daß für die Alkalimetalle besonders große Abweichungen vorhanden seien (Versuche sind im Gange!).

b) Um so weniger ist eine strenge Proportionalität von der Theorie zu verlangen, als durch die obigen experimentellen Arbeiten doch der wohl recht überraschende Befund

1) Es ist mir seit langem aufgefallen, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz schon für die zwei besten Elektrizitätsleiter, Cu und Ag — die ja in jeder Beziehung nahe verwandt sind — nur schlecht erfüllt ist. (Ag leitet elektrisch nur wenig, thermisch erheblich besser als Cu!) Diese auffallende Tatsache bekommt nunmehr eine zufriedenstellende Erklärung, indem bei Ag der Thomsoneffekt ein bedeutend kräftigerer ist als bei Cu.

hervorgegangen ist, *daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz sogar für ein gegebenes Metall keine strenge Gültigkeit mehr beanspruchen kann: k nimmt mit abnehmendem Durchmesser der Probe ab*, und dies ist, wie allgemein bekannt, für $\varkappa$ *nicht* der Fall (abgesehen vielleicht von molekularen Dicken).

### 7. Eine aerodynamische Analogie.

a) Durch den Kunstgriff des Drosselkreuzes ist es, wie wir gesehen haben, leicht, mit einem Galvanometer meßbare Ausschläge einer Thermospannung 1. Art zu erhalten. Sonst ist diese Aufgabe eine recht schwierige, die wenigstens sehr empfindliche Galvanometer verlangt.

Wir wollen versuchen, durch eine Analogie zu erleuchten, weshalb es so schwierig ist, durch ein Galvanometer — also durch eine fremde, verhältnismäßig lange oder enge Leitung — Elektrizitätsströmung an einem ungleich temperierten Metallstücke zu erzielen.

Es mögen in einer *kurzen*, geschlossenen Luftleitung eine Hitzquelle $W$ und eine Kältequelle $K$ vorhanden sein, wie es Fig. 31a darstellt. Dann muß ja im allgemeinen eine Zirkulation zustande kommen in der Richtung der Pfeile (von selbst einsetzend; nach äußerer Anregung kann der Prozeß auch in umgekehrter Richtung arbeiten); diese Zirkulation kann an einer eventuell eingesetzten Turbine Arbeit leisten. Wie J. W. Sandström und V. Bjerknes gezeigt haben, ist dieser Grundsatz für Probleme der dynamischen Meteorologie wichtig.

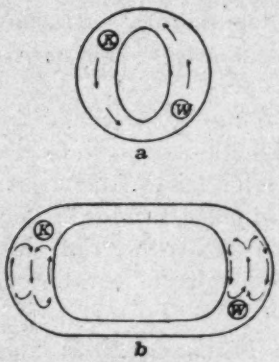



Fig. 31.

Gesetzt aber, die Leitung sei nicht mehr kurz, sondern habe engere Leiter eingeschaltet, wie in Fig. 31b schematisch angegeben. Das „Sandströmsche Prinzip" wird für die Leitung im ganzen keine Gültigkeit mehr beanspruchen können: es kommt keine durch die engeren Leiter gehende Zirkulation von selbst zustande, sondern *es entstehen nur lokale Wirbelströme* (die eine in der Leitung eingesetzte Turbine nicht treiben können).

Damit in letzterem Falle eine Zirkulation zustande kommen soll, können wir bei $K$ bzw. bei $W$ *Verjüngungen* der Leitung so anbringen, daß die lokalen Strömungen (größtenteils) aufhören müssen; es wird dann die allgemeine Zirkulation einsetzen können (und in der gedachten Turbine Arbeit leisten).

Die Analogien springen so in die Augen, daß sie kaum näher erwähnt zu werden brauchen. Tatsache ist, daß durch den angesetzten horizontalen, engeren Leiter (der den Galvanometerdrähten analog ist) es schwierig ist, Strömung zu bekommen, *wenn nicht in irgendwelcher Weise die Entstehung lokaler Strömungen verhindert wird.*

Das gewählte Analogon gibt uns eine interessante Anregung: aerodynamisch kann die Zirkulation (bei *b*) ja noch unter Umständen dadurch eingeleitet werden, *daß Luft durch das Rohrsystem* (etwa oben in Richtung von rechts nach links) *künstlich geblasen wird.* Vielleicht ließe sich zu diesem Kunstgriff auch das elektrische Analogon finden.

Eine Analogie zu der Möglichkeit der erwähnten inversen Bewegung (Fig. 31a) scheint mir die bei dem thermoelektrischen Motor in Versuch 11 auftretende Möglichkeit, bei dem Rotor eine eingeleitete inverse Bewegungsrichtung zu unterhalten.

b) Bei dieser Gelegenheit sei noch folgendes angeführt: Wenn es möglich wäre, in einem metallischen Leiter in jedem Querschnitt senkrecht zum Temperaturgefälle *exakt konstante* Temperatur zu erreichen, *so würden lokale Wirbelströme nicht auftreten können* und die Wärmeleitfähigkeit würde herabgedrückt erscheinen. Theoretisch ist dies wohl ganz korrekt; tatsächlich ist, wie es mir scheint, die praktische Möglichkeit gering, eine solche Temperaturkonstanz zu erzielen, *wenn man den Durchschnitt nicht sehr gering wählt.* Wir sind aber dann gerade auf die möglichst feine (isolierte) Unterteilung zurückgefallen.

In einer materiellen Flüssigkeit ist ja Strömungsfreiheit verhältnismäßig einfach zu erhalten, in einer Gasmasse, der größeren Leichtbeweglichkeit wegen, schon schwieriger; schließlich, da die Elektronenbeweglichkeit doch eine erheblich größere ist, muß die Abwesenheit von Elektrizitätsströmungen in einem festen Metall nur eine reine Ausnahme darstellen.

Wie in einer größeren Gasmasse ohne weiteres unregelmäßige Strömungen anzunehmen sind, scheint mir im festen Metall unregelmäßige Elektrizitätsströmungen geradezu charakteristisch zu sein.

### 8. Weitere theoretische Anwendungen.

a) Die Beziehung der hier mitgeteilten Entdeckung zur Theorie der Thermoelektrizität ist schon oben gestreift worden. Darauf näher einzugehen scheint mir, wie schon angeführt, nur nach fortgesetzten Experimentaluntersuchungen empfehlenswert.

Nur seien hier einige Bemerkungen hinzugefügt.

Die alte Streitfrage, ob der Sitz der elektromotorischen Kraft in den Kontaktstellen oder längs den ungleich temperierten Leitern anzunehmen ist, wird dahin beantwortet, daß in den ungleich temperierten Leitern *sicher* eine elektromotorische Kraft vorhanden ist. Dies schließt ja zunächst nicht aus, daß nicht in den Kontaktstellen *ebenfalls* elektromotorische Kräfte wirksam sein können. Diese eventuellen Potentialdifferenzen scheinen mir doch auf den erstgenannten zurückgeführt werden zu können.

b) Überhaupt hat die Grundannahme der von F. Kohlrausch[1]) gegebenen Theorie eine bemerkenswerte experimentelle Stütze erhalten. Sie nimmt ja an, „daß jeder Wärmestrom von einem elektrischen begleitet sei und umgekehrt". Diese Theorie, die von E. Budde[2]) und G. Wiedemann[3]) scharf kritisiert worden ist, verdient wohl größere Beachtung; interessante Ausführungen derselben verdanken wir A. Szarvassi.[4])

c) Auffallend ist, daß die hier festgestellten Tatsachen eine nicht unbeträchtliche Bedeutung haben müssen für die sogenannten *galvanomagnetischen* und *thermomagnetischen* Phänomene. Die nahe Verwandtschaft zwischen Wärmestrom und elektrischem Strom, welche z. B. in der Analogie zwischen

---

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156.** p. 601. 1875.

2) E. Budde, Wied. Ann. **21.** Ann. **21.** p. 277. 1884.

3) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 2. Bd. p. 382. Braunschweig 1894.

4) A. Szarvassi, Ann. d. Phys. **17.** p. 259. 1905.

Halleffekt und Nernst- und Ettingshauseneffekt hervortritt[1]), wird ja nunmehr besser verständlich.

d) Ein anderes Gebiet, wo die neuen Kenntnisse berufen erscheinen, eventuell erleuchtend zu wirken, ist dasjenige des *Erdmagnetismus*. In der betreffenden Theorie hat man ja längere Zeit nach einigen physikalisch einigermaßen plausiblen Gründen gesucht, welche im Erdinnern das Entstehen kräftigerer elektrischer Ströme erklären konnten.[2])

Da ja das Erdinnere allgemein als ein metallisch leitender Körper angesehen wird, und beträchtliche Temperaturgefälle verschiedener Art vorhanden sind, dürfte der neue Effekt kräftige elektrische Strömungen hervorrufen können.

e) Schließlich läßt sich mit gewisser Bestimmtheit behaupten, daß die bisher unerklärt gebliebene *Wirkungsart der Kontaktgleichrichter* durch den neuen Effekt schließlich verständlich wird. Es sei folgendes zitiert: „Die wahre Natur der Wirkung der Kontaktgleichrichter ist noch unbekannt. Sie verhalten sich im allgemeinen wie Thermoelemente hohen Widerstandes (*es ist aber sicher, daß sie nicht Thermoelemente in gewöhnlichem Sinne darstellen*)".[3])

Der (von mir) kursivierte Satz besagt in sehr richtiger Weise, daß sie als *Thermoelemente 2. Art* nicht zu erklären sind. Durch die Kenntnis der *Thermoelemente 1. Art* ist die Lücke aber gefüllt worden und eine einwandfreie Erklärung erscheint möglich. Dies muß aber einer künftigen Mitteilung vorbehalten bleiben.

### 9. Mögliche praktische Anwendungen.

Es ist lange Zeit hindurch als bedauerlich empfunden worden, daß gute Elektrizitätsleitung mit weniger guter Wärmeleitung unvereinbar erscheint. Für eine Menge technischer Fragen eventuell wichtig erscheint die Kenntnis, *daß einem genügend fein unterteilten Leiter* (*Drahtbündel*) *die Eigenschaft*

---

1) Vgl. etwa K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. p. 94. Braunschweig 1911.

2) Vgl. G. Angenheister im Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Bd. 6. p. 608. Jena 1912.

3) F. F. Fowle im Standard Handbook for Electrical Engineers. 4. Bd, Sec. 21. p. 289. New York 1915.

*zukommt, bei gleichbleibender elektrischer Leitfähigkeit herabgesetzte Wärmeleitfähigkeit zu besitzen.*

Für die Konstruktion von Thermosäulen 2. Art scheint dies etwa neue Möglichkeiten hervorschimmern zu lassen; für die Präzisionsthermometrie ist dieser Befund nicht von vornherein abzulehnen.

Ausgeschlossen erscheint es keineswegs, daß Thermoelemente 1. Art nicht gegen die bisherigen gewisse Vorteile ergeben können.

Andere eventuelle Anwendungen hier anzugeben, würde zu weit führen.

**Zusammenfassung.**

1. Definieren wir „*Thermoelement 1. Art*" als einen *homogenen Leiter, in dem stromliefernde Potentialdifferenzen durch Asymmetrie des Temperaturgefälles hervorgerufen werden*, so läßt sich kurz sagen, daß die — von den Physikern wohl recht allgemein bezweifelte — *Existenz solcher Thermoelemente nunmehr entdeckt und bewiesen worden ist.*

2. Ein zusammenfassender Rückblick auf das gesamte, sehr verschiedenartige Beobachtungsmaterial findet sich p. 119 vor. Indem nach dort verwiesen wird, sei hier nur hervorgehoben, daß besondere Sorgfalt dem Beweise gewidmet wurde, daß der Effekt nicht etwa durch „*Inhomogenität*" oder „*Strukturdifferenzen*", ebensowenig wie durch Oxydschichten usw. vorgetäuscht wird. Besonders beweiskräftig ist der Umstand, daß der Effekt im flüssigen Quecksilber festgestellt worden ist (und zwar mit einem Vorzeichen, das einer vorhandenen Angabe des Thomsoneffekts in Hg die nötige Korrektur zukommen ließ!). Sehr beweiskräftig ist ebenso der Umstand, daß das Vorzeichen des Effekts mit demjenigen des Thomsoneffekts, ohne eine einzige Ausnahme für alle untersuchten Metalle und Legierungen (Anzahl 24), Übereinstimmung ergeben hat (p. 77).

Aus der allgemeinen Diskussion der Ergebnisse p. 127ff. sei nur folgendes angeführt:

3. Der negative, als grundlegend betrachtete Satz von Magnus kann nicht weiter aufrecht erhalten werden.

4. Da die Theorie der Thermoelektrizität von der Richtigkeit dieses Satzes ausgeht (W. Thomson, Clausius u. a.), muß sie einer eingehenden Revision unterzogen werden.

5. Das beste Mittel, um ein kräftigeres Thermoelement 1. Art zu realisieren — das als *thermoelektrisches Drosselkreuz* bezeichnet wurde (p. 64) —, ist so einfach, daß es wahrscheinlich schon seit älterer Zeit einige — allerdings unrichtig gedeutete — Beobachtungen ergeben hat. Die Wirkung ist so kräftig, daß z. B. ein Drosselkreuz aus reinem Graphit eine *höhere Thermospannung* ergibt als das bekannte Le Chatelier'sche Thermoelement.

6. Der Komplex der thermoelektrischen Effekte wird in symmetrischer Weise von dem neuen Effekte ergänzt (p. 137). Vollständig ist diese Symmetrie jedoch noch nicht (der bisherige Thomsoneffekt zu speziell!); dies gibt Veranlassung, einen *generalisierten Thomsoneffekt* als wahrscheinlich aufzufassen.

7. Der hohe Betrag der Wärmeleitfähigkeit der guten Leiter, wie Cu oder Ag, muß auf das Entstehen von Thermoströmen 1. Art zurückgeführt werden. Bei isolierter Unterteilung, welche diese Strömen entgegenwirkt, *sinkt die Wärmeleitfähigkeit*, wie genaue Experimente ergeben haben.

8. Wie in Flüssigkeiten zwischen reiner Wärmeleitung und Konvektionsleitung unterschieden wird, dürfte demgemäß auch bei festen Leitern zu unterscheiden sein zwischen 1. einem rein thermischen Anteil und 2. einem thermoelektrischen Anteil. Der rein thermische Anteil scheint sich etwa der Wärmeleitfähigkeit des Bleies zu nähern (p. 141).

9. Die (annähernde) Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes für verschiedene Metalle geht in großen Zügen hervor. Exakte Gültigkeit kommt diesem Gesetze sogar für ein gegebenes Metall nicht zu (abnehmender Durchschnitt verringert ja die elektrische Leitfähigkeit nicht, nur die thermische).

10. Der neue Effekt — dessen Existenz eine Konsequenz der vom Verfasser in ihren Grundzügen gegebenen phoretischen Elektronentheorie ist — scheint u. a. die schließliche Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktgleichrichter der drahtlosen Telegraphie zu ergeben.

Verfasser möchte noch seinen besten Dank der hiesigen Abteilung der Allgemeinen Elektrischen Gesellschaft, AEG., aussprechen für die kostenfreie Überlassung einer Quantität des wertvollen, feinunterteilten Kupferkabels, welches für vorliegende Arbeit von großem Nutzen war. Für das Überlassen von benutztem Material ist Verfasser weiter Hrn. Direktor M. Hedlund, Gullspang, zu Dank verpflichtet.

Auch ist es ihm ein Vergnügen, anzuerkennen, daß die Diskussion der erhaltenen Resultate — nicht am wenigsten der im Anfang vielfach auftretenden negativen — mit Hrn. Assistent Fil. Lic. O. Tenow für die Arbeit förderlich war.

Stockholm, Juli—September 1917.
Physik. Inst. d. Univers.

(Eingegangen 6. Oktober 1917.)

### Einleitung.

Die Frage, bei welcher Wellenlänge das Wasser eine Dispersion zu zeigen beginnt, ist noch immer nicht entschieden. Ich will über die früheren, weniger genauen Beobachtungen, auch über die Arbeiten Colleys, hier nicht sprechen. Neuere Untersuchungen über die Frage sind von F. Eckert[1]) und von H. Rukop[2]) angestellt worden. F. Eckert hat ungefähr von der Wellenlänge $\lambda_0 = 9$ cm an ein Gebiet sehr starker anomaler Dispersion gefunden, in welchem zugleich auch starke Absorption herrschte. Die Untersuchungen von H. Rukop sind mit größeren Wellenlängen ausgeführt worden; er hat ein Gebiet anomaler Dispersion zwischen $\lambda_0 = 30$ cm und $\lambda_0 = 20$ cm gefunden, in dem allerdings die Änderung des Brechungsexponenten viel geringer ist als in dem von Eckert beobachteten Gebiete, und weiter noch zwischen 54 und 48 cm eine ähnliche Stelle, wo die Veränderung des Brechungsexponenten sogar im ganzen weniger als 1 Proz. beträgt. Absorptionsmessungen hat Rukop nicht gemacht. In der folgenden Arbeit werden die Rukopschen Untersuchungen nach zwei Richtungen fortgeführt. Es werden erstens die Brechungsexponenten des Wassers bei Wellenlängen von 250 bis 60 cm gemessen, um zu sehen, ob auch bei noch größeren Wellenlängen Dispersion beobachtet werden kann, und zweitens wird die in diesem Gebiete vorhandene Absorption bestimmt.

### Messungsmethode und Versuchsanordnung.

Die Methode der Drahtwellen, die Rukop benutzt hat, ist auch dieser Untersuchung zugrunde gelegt. Der Oszillator war fast ganz wie der Rukopsche gebaut. Der Schwingungs-

1) F. Eckert, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 307. 1913.
2) H. Rukop, Ann. d. Phys. 42. p. 489. 1913.

kreis, der mit dem Löschfunkenkreis induktiv gekoppelt war, wurde jedoch geschlossen, während er bei Rukop oben offen war. Als Resonator diente ein vertikales Lechersches System mit zwei reflektierenden Plattenbrücken, als Indikator ein empfindliches Thermokreuz, das im Nebenschluß zur oberen Brücke lag und andererseits mit einem vierspuligen astatischen Galvanometer in Verbindung stand. Um die Methode für Absorptionsmessungen brauchbarer zu machen, wurde die Koppelung des Thermoelements so lose gewählt, daß es selbst nur sehr wenig Energie verbrauchte. Dadurch wurde erreicht, daß die Absorption im Lecherschen System, besonders die Absorption des Wassers, sehr deutlich hervortrat. Das Thermoelement war, im Unterschied gegen Rukop, an der oberen Plattenbrücke angebracht, und die Paralleldrähte gingen von oben her in ein hohes zylindrisches Gefäß hinein, das mit Wasser gefüllt werden konnte. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß die Drähte direkt aus Luft in Flüssigkeit übergingen, ohne eine feste Zwischenwand zu passieren. Außerdem konnte bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Resonanzstellen von der Lage der Flüssigkeitsgrenze die Brücke mit dem Thermoelement ihre Stelle behalten, da man die Flüssigkeitsgrenze selber leicht verändern konnte, und ebenso leicht war es, die Flüssigkeitsgrenze unter Berücksichtigung der Brückenverkürzung gerade an die Stelle eines Strombauches zu bringen. Die Wandung des zylindrischen Gefäßes war aus Metall (Zinkblech), um ein Austreten der elektrischen Feldlinien aus dem Wasser in die Luft zu verhindern.

Die ganze Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Außerdem ist in Fig. 2 der Oszillator, von vorne gesehen, und in Fig. 3 der Löschfunkenkreis noch für sich, von der Seite gesehen, dargestellt. Der Löschfunkenkreis bestand wie bei Rukop aus Funkenstrecke und parallel dazu liegendem, verhältnismäßig großem Kondensator. Entsprechend den längeren Wellenlängen mußten die Dimensionen des Löschfunkenkreises größer gewählt werden. Den Kondensator bildete gewöhnlich eine 0,5 mm dicke Ebonitscheibe zwischen zwei quadrantförmigen Messingplatten, deren Radien für die verschiedenen Wellenlängenbereiche folgendermaßen ausprobiert waren:

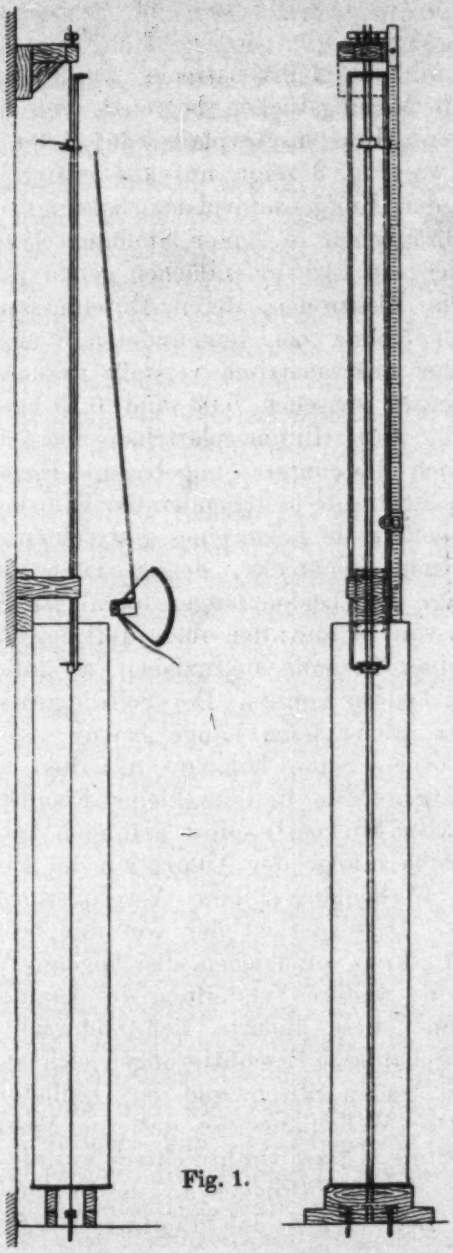


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Oszillator | I | 5 cm | für Wellenlängen | von | 50—110 cm |
| „ | II | 8 „ | „ | „ | 80—180 „ |
| „ | III | 12 „ | „ | „ | 150—300 „ |

Die Gaskammer mit der Funkenstrecke wurde seitlich von zwei vierkantigen Messingstücken begrenzt, von denen eines fest auf die eine Kondensatorplatte aufgelötet war, während das andere, wie Fig. 3 zeigt, nur lose mittels einer Schraubenmutter an der Kondensatorplatte befestigt, noch durch vier kleine Schräubchen in seiner Stellung verändert werden konnte, bis sich die Elektrodenflächen genau parallel gegenüberstanden. Die Elektroden, deren Durchmesser bei dem kleinen Oszillator 5 mm, bei den anderen 8 mm betrug, konnten außerdem mikrometrisch verstellt werden und wurden bei Funkenlängen zwischen 0,03 und 0,15 mm benutzt. Dicht über der mit Glimmerplättchen abgedeckten Gaskammer befand sich das untere umgebogene Ende des aus 3 mm starkem Messingdrahte bestehenden Oszillatorkreises. Dieser Kreis hatte ungefähr die Form eines gestreckten, oben und unten geschlossenen Rechtecks, dessen Länge etwas weniger als $\lambda/2$ betrug. Die beiden langen, parallelen Seiten hatten einen Abstand von 15 mm; der obere Teil des Rechtecks war nach Art einer Posaune auszuziehen, so daß man die Wellenlänge leicht ändern konnte. Der Schwingungskreis von Rukop war oben offen; seine Länge betrug also $\lambda/4$. Um den Abstand der beiden Seiten konstant zu halten, waren bei ihm die beiden Drahtenden in eine kleine Ebonitplatte hineingesteckt. Wie aber Rukop[1]) selbst gefunden hat, bewirkt diese Ebonitscheibe infolge der Absorption des Ebonits für die verwendeten Wellenlängen eine Vergrößerung des Dämpfungsdekrements. Deswegen ist der von mir benutzte geschlossene Schwingungskreis vorzuziehen. Bei längeren Wellen war allerdings noch eine weitere Versteifung des Drahtrechtecks nötig; denn ohne diese änderte sich während einer Messungsreihe durch mechanische Erschütterungen leicht stellenweise der Abstand der beiden Seiten, und der Oszillator gab dann eine etwas andere Wellenlänge, so daß die Messungsreihe unbrauchbar wurde. Das Drahtrechteck wurde deswegen durch eine oder mehrere Brücken aus Klebwachs noch versteift. Auch die Lage gegen das Lechersche System

1) H. Rukop, l. c. p. 515.

mußte während einer Messungsreihe sorgfältig konstant gehalten werden. Es erwies sich hierfür als genügend, wenn man den Schwingungskreis mit Seidenfäden an dem Gestell des Lecherschen Systems befestigte. Durch diese Maßregeln gelang es, die für die Messungen nötige Konstanz der Wellenlänge und des Koppelungsgrades zu erhalten.

Gespeist wurde dieses Erregersystem durch ein Induktorium (von 22 cm Schlagweite) mit Turbinenunterbrecher; die primäre Spannung betrug 12 Volt, die primäre Stromstärke ca. 2 Amp. Der Turbinenunterbrecher wurde von einem kleinen Nebenschlußmotor getrieben. — Die direkte Einwirkung des Induktoriums auf das Galvanometer ließ sich durch passende Orientierung vollkommen ausschalten; trotzdem ergab sich bei verstimmtem Lecherschen System immer noch ein beträchtlicher Restausschlag des Galvanometers. Es schien, als ob die Zuleitungen vom Induktionsapparat zur Funkenstrecke hierbei eine große Rolle spielten. Als günstig erwies es sich, die Drähte möglichst in der zum Lecherschen System senkrechten Ebene zu führen; außerdem umgab ich sie noch bis dicht vor die Funkenstrecke mit einem Metallrohr.

Den Resonator bildeten die schon öfter erwähnten Lecherschen Drähte, denen, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, der Schwingungskreis in etwas geneigter Stellung gegenüberstand. Die über 3 m langen, 1,4 mm dicken Paralleldrähte waren vertikal längs der Wand des Zimmers im Achsenabstande von 14 mm straff gespannt und durchsetzten in ihrer unteren Hälfte einen Zinkblechzylinder von 20 cm Durchmesser. Die beiden verschiebbaren Plattenbrücken von je 6 cm Durchmesser bestanden aus zwei halbkreisförmigen Teilen, die des gleichmäßigen Kontaktes wegen durch Federn gegen die Drähte gepreßt wurden. Ohne diese Vorsichtsmaßregel konnte besonders bei Messungen in Wasser der Übergangswiderstand so groß werden, daß der maximale Ausschlag sehr herabgesetzt wurde und die Absorptionsmessungen infolgedessen unsicher wurden. Um bei Messungen in Elektrolyten galvanische Ströme auszuschließen, wurde die untere Brücke aus Kupfer angefertigt, während die obere aus Messing bestand, und die Paralleldrähte wurden durch den Boden des Zinkblechgefäßes isoliert hindurchgeführt. Zu den Längen-

messungen diente ein hölzerner Millimetermaßstab, der parallel zu den Lecherschen Drähten angebracht war. Mit der oberen Plattenbrücke, die das Thermokreuz trug, war ein Nonius fest verbunden, wodurch man ihre Stellung an dem Maßstab direkt ablesen konnte. Die untere Brücke dagegen war, wie Fig. 1 zeigt, an zwei Glasröhren befestigt, die zu beiden Seiten des Lecherschen Systems parallel zu den Drähten liefen. Auf diese Weise ließ sich die untere Brücke verschieben, ohne zu ecken. Die eine Glasröhre trug in Abständen von je 25 cm Marken, auf welche man ein am Maßstabe verschiebbares, mit einem Nonius versehenes Visier einstellen konnte. Mittels dieser Vorrichtung konnte man auch die Stellung der unteren Brücke bis auf $^1/_{10}$ mm genau ablesen.

Das Thermokreuz bestand aus einem 0,03 mm dicken Konstantan- und einem ebenso dicken Eisendraht. Die beiden Drähte waren einerseits an zwei ca. 3 mm langen Drahtenden angelötet, die von der Innenseite der beiden Brückendurchbohrungen ausgingen, andererseits mit den isoliert durch die Brücke geführten Zuleitungsdrähten zum Galvanometer verbunden. Durch die Kleinheit des Abstandes des Thermokreuzes von der Plattenbrücke (3 mm) ist erreicht, daß die Koppelung des Thermoelements nur sehr schwach ist, und daß es so nur wenig Energie absorbiert. Gegen äußere Störungen war das Thermoelement durch eine Papier- und Wattehülle geschützt; die Zuleitungen zum Galvanometer lagen in einem Metallrohr.

Als Meßinstrument wurde ein vierspuliges Thomsonsches Galvanometer nach Dubois-Rubens verwendet, dessen Empfindlichkeit $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ Volt bei 2 m Skalenabstand betrug.

### Günstigste Länge der Funkenstrecke.

Die große Bedeutung der Funkenstrecke für gute Stoßerregung der Schwingungen ist bereits von Rukop[1]) hervorgehoben worden. Die von mir für die Wellenlängen $\lambda_0 = 130$ cm und $\lambda_0 = 240$ cm aufgenommenen Kurven der Fig. 4 zeigen, daß die Intensität der Schwingungen bei einer gewissen, sehr kleinen Funkenlänge ein Maximum ist, daß dann bei größeren

1) H. Rukop, l. c. p. 505.

Funkenlängen ein etwas kleinerer Wert in einem ziemlich großen Intervall nahezu konstant bleibt, bis schließlich bei großen Funkenlängen wieder ein Sinken der Intensität eintritt. Bei den Messungen wurde deshalb die Funkenstrecke etwas länger gewählt, als dem Maximum der Intensität entsprach. Diese günstigste Funkenlänge nimmt, wie aus den Kurven deutlich hervorgeht, mit der Wellenlänge der erregten Schwingung zu. Ein Nachregulieren der Funkenstrecke während der Messung wurde mit Rücksicht auf Erschütterungen und eine damit verbundene mögliche Änderung der Wellenlänge meist vermieden, zumal die Abnutzung der Elektroden

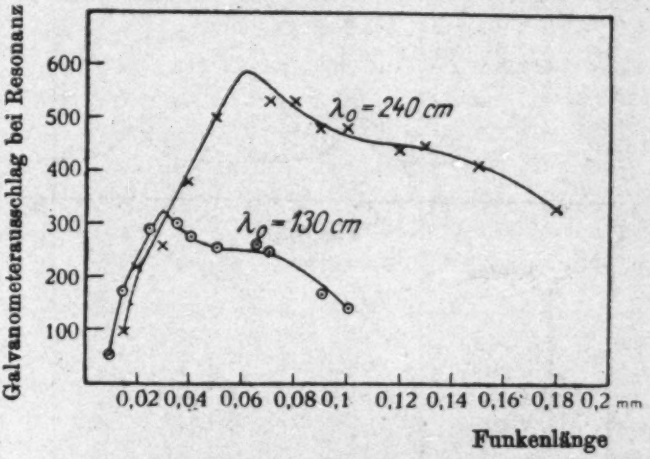



**Fig. 4. Funkenlänge und Intensität.**

bei gleichmäßiger Verteilung des Funkens gering war. Man konnte weit über hundert brauchbare ballistische Beobachtungen machen, ohne die Funkenstrecke zu verstellen. — Die beste Kontrolle für gute Stoßerregung und konstante Intensität bildet die Beobachtung der Funkenstrecke. Ein laut hörbarer, nach außen sprühender Funke gibt schlechte Resonanzkurven, der günstigste Funken ist von bläulichweißer Farbe und verursacht nur ein leise summendes Geräusch. Bei zu großen Funkenlängen tritt meist statt der über die Fläche verteilten Fünkchen ein rötlicher Lichtbogen auf, der sich an einer kleinen Stelle der Elektrodenflächen einfrißt. Dieselbe Erscheinung konnte man auch bei zu fester Koppelung des Erregerkreises und des Lecherschen Systems beobachten.

**Einfluß des Blechgefäßes auf die Messungen.**

Wie schon erwähnt, wurde zur Aufnahme der Flüssigkeit ein Blechgefäß gewählt, damit die elektrischen Kraftlinien nicht aus der Flüssigkeit in die Luft hineinragen konnten.

Fig. 5. Resonanzkurven in einem zu engen Metallgefäß.

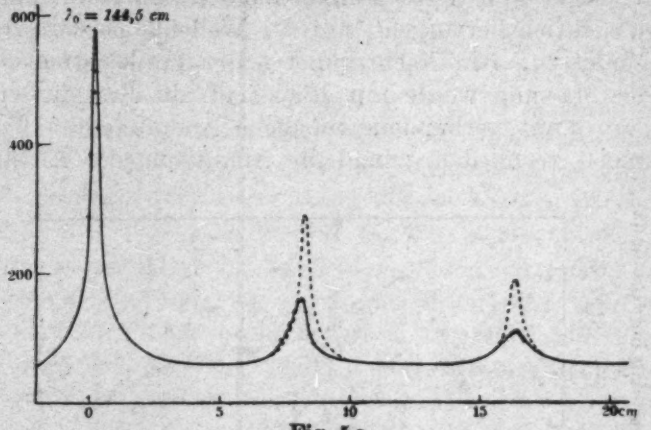



Fig. 5a.

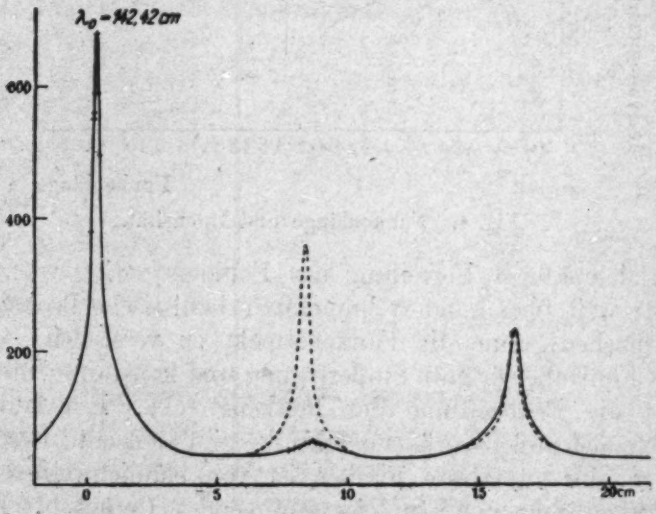



Fig. 5b.

Um Flüssigkeit zu sparen, sollte der Zylinder so eng als möglich gemacht werden. Bei Messungen in Luft fand ich, daß ein Blechzylinder von 10 cm Durchmesser keinen bemerkbaren Einfluß auf die Resonanzkurven hatte, und ich ver-

suchte deswegen zuerst mit einem Zylinder von dieser Weite die Messungen durchzuführen. Indessen zeigte sich, daß der Zylinder bei den Messungen mit Wasser die Resultate fälschte. Für große Wellen von 250—150 cm Länge ergaben sich zwar recht gute Resonanzkurven, doch fiel meist der erste Abschnitt im Wasser etwas kürzer als die folgenden aus. Ging man weiter mit der Wellenlänge herunter, so zeigten sich allmählich gröber werdende Anomalien. In Fig. 5 sind drei Messungsreihen aus

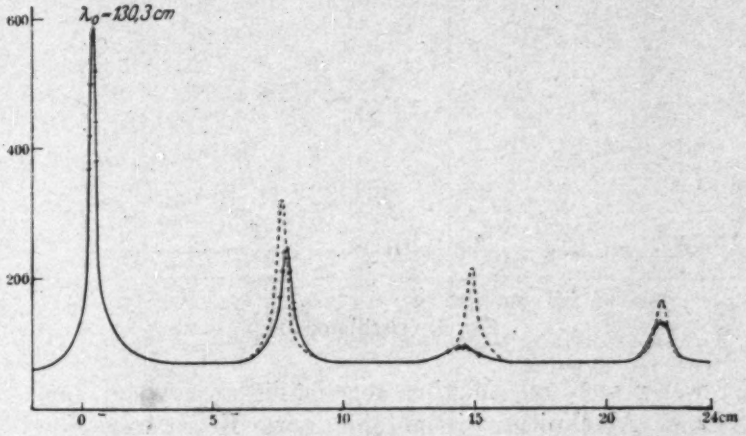



Fig. 5c.

dem Gebiete der groben Anomalien dargestellt. Zum Vergleich mit der gefundenen Kurve sind die Resonanzkurven, die man unter Zugrundelegung der später mit einem weiteren Gefäße gefundenen Resultate hätte erwarten sollen, gestrichelt eingezeichnet. Man sieht bei $\lambda_0 = 144{,}5$ cm, daß die Resonanzkurven im Wasser viel zu niedrig sind; außerdem sind sie, besonders die erste, aus der richtigen Lage etwas verschoben. Bei $\lambda_0 = 142{,}42$ cm ist das erste, bei $\lambda_0 = 130{,}3$ cm das zweite Maximum fast ganz verschwunden. Von $\lambda_0 = 126$ cm an zeigten sich keine groben Anomalien mehr, wenigstens in den von mir beobachteten ersten drei Resonanzkurven; die Kurven waren wieder regelmäßig ausgebildet, jedoch war nun der erste Abschnitt ein wenig länger als die folgenden. Diese eigentümlichen Erscheinungen sind wohl ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß die untere Plattenbrücke, wenn das Dielektrikum eine so hohe Dielektrizitätskonstante wie das Wasser

hat, mit dem etwas engen Zinkzylinder einen Kondensator von beträchtlicher Kapazität bildet, und daß so der Zinkzylinder mit dem schwingenden System ziemlich fest gekoppelt ist. In der Nähe von $\lambda_0 = 142$ cm tritt offenbar in der ersten, in der Nähe von $\lambda_0 = 130$ cm in der zweiten Brückenstellung Resonanz ein. Die definitiven Untersuchungen wurden in dem genügend weiten Trog von 20 cm Durchmesser ausgeführt.

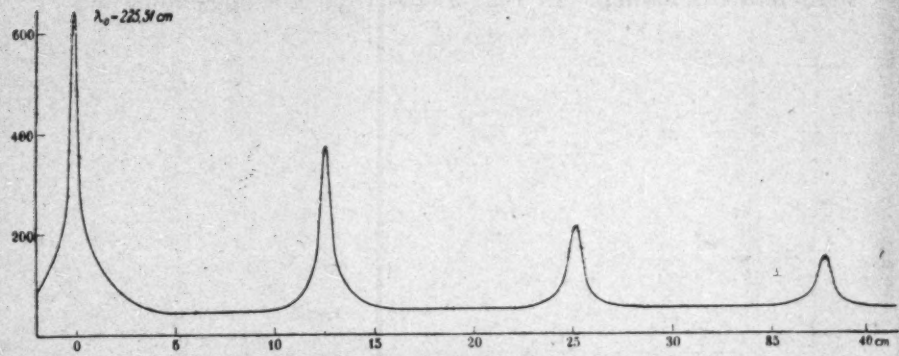



Fig. 6. Oszillator III.

Hier waren stets alle Maxima regelmäßig ausgebildet, und die einzelnen Abschnitte wiesen eine gute Konstanz auf. Ein Beispiel gibt Fig. 6 (vgl. hierzu p. 168).

### Lage der Flüssigkeitsgrenze und Länge der Abschnitte.

Bei kleinen Wellenlängen kann die falsche Lage der Flüssigkeitsgrenze eine gefährliche Fehlerquelle bilden. Die Abschnitte in der Flüssigkeit sind nämlich nur dann genau gleich einer halben Wellenlänge, wenn die Eintrittstelle der Lecherschen Drähte mit einem wahren Strombauch zusammenfällt. Um den Einfluß einer falschen Lage der Grenzfläche auf die Messungsresultate zu ermitteln, wurden einige Versuche gemacht, bei denen die Wellenlänge konstant gehalten und die Wasseroberfläche verändert wurde. Eine Versuchsreihe mit $\lambda_0 = 244$ cm ist durch die Kurve der Fig. 7 dargestellt, deren Ordinaten die Verschiebung des Wasserspiegels gegen die Lage des Strombauches und deren Abszissen die dazu gehörende Stelle des ersten Maximums im Wasser angeben. In der Nähe der richtigen Lage der Wassergrenze

ist die Änderung des so gemessenen Abschnittes am geringsten und ziemlich genau proportional der Verschiebung der Wassergrenze, da die Kurve hier einen Wendepunkt hat. Der Verschiebung von 1 mm entspricht hier eine Änderung der halben Wellenlänge von $^1/_{20}$ mm; also ergibt sich bei der halben

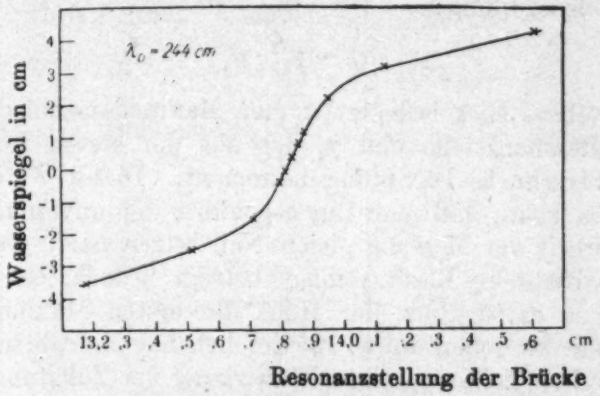



**Fig. 7. Lage des ersten Maximums im Wasser.**

Wellenlänge von 13,57 cm ein Fehler von ungefähr 0,37 Promille für eine Verschiebung der Wassergrenze um 1 mm. Bei einer kürzeren Welle ($\lambda_0/2 = 58$ cm, $\lambda_1/2 = 6{,}57$ cm), wo der Verschiebung um 1 mm eine Änderung von $^1/_{10}$ mm entsprach, war der entsprechende Fehler bereits auf 1,5 Promille gestiegen.

### Die Brückenverkürzung.

Zur genauen Bestimmung der Wellenlänge im Wasser ist es nach dem zuletzt Gesagten vor allem notwendig, die Brückenverkürzung des Lecherschen Systems zu kennen. Aus Messungen, die zu diesem Zwecke bei verschiedensten Wellenlängen in Luft angestellt wurden, ergab sich als Differenz des zweiten bzw. eines folgenden Abschnittes gegen den ersten, d. h. für die Summe der beiden Verkürzungen an den Plattenbrücken, der fast konstante Wert von 1,4 mm. Nehmen wir an, daß die Brückenverkürzung bei beiden dieselbe ist, so ergibt sich für eine Brücke die Verkürzung von 0,7 mm.

**Formeln zur Auswertung der Messungen in Luft.**

Wenn in dem Lecherschen System tatsächlich gar keine anderen Wellen erregt würden als nur durch die Induktion des Oszillatorkreises auf den gegenüberliegenden Abschnitt des Lecherschen Systems, so würde in genügender Entfernung von den Resonanzstellen ein Restausschlag $\alpha_R$ von der Größenordnung:

$$\alpha_R \sim \gamma_1^2 \cdot \alpha_1 \tag{1}$$

übrig bleiben. Hier bedeutet $\alpha_1$ den Maximalausschlag in der ersten Resonanzstelle und $\gamma_1$ das aus der ersten Resonanzkurve berechnete Dämpfungsdekrement. Dieser Wert $\alpha_R$ ist immer so klein, daß man ihn gegenüber der unvermeidlichen Unsicherheit der Messung gleich Null setzen darf. Der wirklich beobachtete Restausschlag beträgt jedoch bei meinen Messungen ca. 5 Proz. der Höhe des ersten Maximums; er rührt, wie wir schon auf p. 155 gesehen haben, wahrscheinlich zum größten Teile von einer Einwirkung der Zuleitungsdrähte zur Funkenstrecke auf die Lecherschen Drähte her. Man muß also, ehe man weiter rechnet, erst von den gemessenen Ausschlägen immer den Restausschlag subtrahieren. Die so gewonnenen Werte der Ausschläge in der Nähe der Resonanzstellen ließen sich stets durch Kurven darstellen, die der Bjerknesschen Formel gehorchen. Als Verstimmung rechne ich den Wert:

$$\mu = \frac{2\,d}{k \cdot \lambda_0}, \tag{2}$$

wo $d$ die Verschiebung der Brücke gegen die Stelle des maximalen Ausschlages, $\lambda_0$ die Wellenlänge in Luft, $k$ die Zahl der Abschnitte bedeuten. Die Gleichung der Resonanzkurve im $k$ten Strombauch ist nun:

$$\alpha = \frac{a_k}{1 + \frac{4\pi^2\mu^2}{\gamma_k^2}}. \tag{3}$$

Man gewinnt aus der Kurve sowohl den Wert des Maximalausschlages $a_k$, wie den Wert des Dämpfungsdekrementes $\gamma_k$. Für diese beiden Größen ergibt die Theorie zwei Beziehungen. Erstens ist:

$$\gamma_k = \gamma_0 + \gamma_L + \frac{1}{k} \cdot \gamma_B, \tag{4}$$

wo $\gamma_0$ die Eigendämpfung der Schwingung des Oszillators, $\gamma_L$ die Dämpfung durch Absorption in den Lecherschen Drähten und $\gamma_B$ die Dämpfung durch Absorption in den Brücken bedeuten. Zweitens ist das Produkt:

$$a_k \cdot k^2 \cdot \gamma_k \cdot (\gamma_k - \gamma_0)$$

von der Ordnungszahl $k$ unabhängig, also:

$$a_k \cdot k^2 \cdot \gamma_k \cdot (\gamma_k - \gamma_0) = a_1 \cdot \gamma_1 \cdot (\gamma_1 - \gamma_0) \,. \tag{5}$$

Von den drei Summanden in der Formel (4) kann man $\gamma_L$ berechnen:

$$\gamma_L = \frac{\mathfrak{W}}{2 \cdot \mathfrak{L} \cdot \nu}, \tag{6}$$

wo $\mathfrak{W}$ und $\mathfrak{L}$ Widerstand und Selbstinduktion der Paralleldrahtleitung pro Längeneinheit für Wechselstrom von der Schwingungszahl $\nu = 3 \cdot 10^{10} : \lambda_0$ sind, und zwar ist:

$$\mathfrak{W} = \frac{2\sqrt{\nu \cdot \sigma \cdot 10^{-9}}}{\varrho} \frac{\text{Ohm}}{\text{cm}}, \tag{7}$$

$$\mathfrak{L} = 4 \cdot 10^{-9} \ln \frac{2a}{\varrho} \frac{\text{Henry}}{\text{cm}}, \tag{8}$$

wo $2a$ der Abstand der Drahtachsen, $\varrho$ der Radius des Drahtes und $\sigma$ der spezifische Widerstand des Drahtmaterials in Ohm × cm ist. In meinem Apparate war:

$$\varrho = 0{,}07 \text{ cm}, \quad \sigma = 1{,}7 \cdot 10^{-6}, \quad 2a = 1{,}4 \text{ cm};$$

setzt man weiter in die Formeln ein

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda_0},$$

dann ergibt sich:

$$\begin{cases} \mathfrak{W} = 20{,}5 \cdot 10^{-3} \sqrt{\dfrac{100}{\lambda_0}} \dfrac{\text{Ohm}}{\text{cm}}, \\ \mathfrak{L} = 12 \cdot 10^{-9} \dfrac{\text{Henry}}{\text{cm}}, \\ \gamma_L = 0{,}00285 \sqrt{\dfrac{\lambda_0}{100}} \,. \end{cases} \tag{9}$$

Dieser Wert ist in Fig. 8 durch die mit $\gamma_L$ bezeichnete Kurve als Funktion von $\lambda_0$ dargestellt.

**Messungen in Luft.**

Wenn man in Luft Resonanzkurven für mehrere Abschnitte ($k = 1, 2, 3 \ldots$) aufnimmt und für jede Kurve das

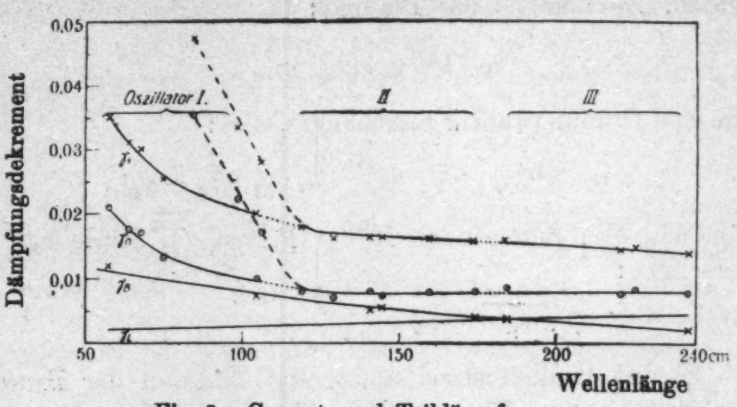



Fig. 8. Gesamt- und Teildämpfungen.

betreffende $\gamma_k$ ermittelt, so kann man nach Gleichung (4), da $\gamma_L$ bekannt ist, leicht auch $\gamma_0$ und $\gamma_B$ getrennt berechnen. Es sei das an einem Beispiel klar gemacht. Bei der Wellen-

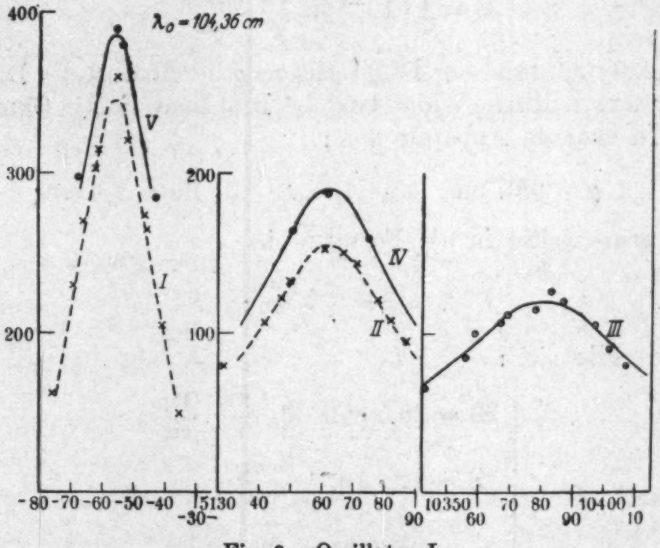



Fig. 9. Oszillator I.

länge $\lambda_0 = 104{,}36$ cm wurden für $k = 1, 2, 3$ die in Fig. 9 gezeichneten Kurven gefunden, und zwar ist die Reihenfolge,

in der die Kurven aufgenommen worden sind, durch die beigeschriebenen römischen Ziffern angegeben. Nach Abzug des Restausschlages (20 mm) von den gefundenen Ausschlägen sind die Kurven I (bzw. V.), II (bzw. IV) und III mit den Werten $\gamma_1 = 0{,}0200$, $\gamma_2 = 0{,}0164$ und $\gamma_3 =$ ,0152 konstruiert; man sieht, daß sie die Beobachtungen vortrefflich wiedergeben. Nach Formel (9) ist $\gamma_L = 0{,}0029$, und man findet nun $\gamma_0$ nach folgendem Rechenschema:

Tabelle I.

| $k$ | $\gamma_k$ | $k(\gamma_k - \gamma_L)$ | $k(\gamma_k - \gamma_L) - (\gamma_1 - \gamma_L) = (k-1)\cdot\gamma_0$ | $\gamma_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0200 | 0,0171 | 0 | — |
| 2 | 0,0164 | 0,0270 | 0,0099 | 0,0099 |
| 3 | 0,0152 | 0,0369 | 0,0198 | 0,0099 |

Die Übereinstimmung mit Formel (4) ist also gut, und wir haben nun getrennt:

| | |
|---|---|
| Eigendämpfung der Oszillatorschwingung . . . | $\gamma_0 = 0{,}0099$ |
| Dämpfung durch Absorption der Paralleldrähte | $\gamma_L = 0{,}0029$ |
| Brückendämpfung . . . . . | $\gamma_B = 0{,}0072$ |
| Gesamtdämpfung | $\gamma_0 + \gamma_L + \gamma_B = \gamma_1 = 0{,}0200$ |

Zur Kontrolle rechnen wir nun noch nach (5) die Verhältnisse der Maximalausschläge aus. Die Rechnung ergibt:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_3} = 3{,}58, \quad \frac{\alpha_2}{\alpha_3} = 1{,}69.$$

Nimmt man an: $\alpha_3 = 96$ und berechnet daraus $\alpha_1$ und $\alpha_2$, so zeigt die folgende Zusammenstellung:

| | ber. | beob. | beob. |
|---|---|---|---|
| $\alpha_3$ | 96 | III 100 | — |
| $\alpha_1$ | 344 | I 325 | V 365 |
| $\alpha_2$ | 162 | II 136 | IV 170 |

genügende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten.

In derselben Weise wurden im ganzen sieben Messungsreihen ausgewertet. Zunächst wurden jedesmal durch Ausprobieren diejenigen Werte $\gamma_k$ ermittelt, welche Resonanz-

kurven ergaben, denen sich die gemessenen Ausschläge am besten anpaßten, und darauf durch Einsetzen in (5) kontrolliert, ob auch die gemessenen Maximalausschläge mit den angenommenen Werten $\gamma_k$ übereinstimmten. Aus den $\gamma_k$ wurden nach dem Schema der Tab. I stets die Werte $\gamma_0$ berechnet und so die in Tab. II zusammengestellten Zahlen gefunden.

Tabelle II.

| Oszillator | $\lambda_0$ | $\gamma_L$ | $\gamma_B$ | $\gamma_0$ | $\gamma_1 = \gamma_0 + \gamma_L + \gamma_B$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 57,40 | 0,0021 | 0,0120 | 0,0209 | 0,0350 |
| I | 104,36 | 0,0029 | 0,0072 | 0,0099 | 0,0200 |
| II | 140,50 | 0,0033 | 0,0050 | 0,0079 | 0,0162 |
| II | 144,50 | 0,0034 | 0,0056 | 0,0074 | 0,0164 |
| II | 173,80 | 0,0037 | 0,0040 | 0,0080 | 0,0157 |
| III | 183,80 | 0,0038 | 0,0036 | 0,0085 | 0,0159 |
| III | 242,20 | 0,0044 | 0,0016 | 0,0078 | 0,0138 |

Die Resultate sind durch die Kurven der Fig. 8 dargestellt, wobei die Werte der Gesamtdämpfung $\gamma_1$ und der Oszillatordämpfung $\gamma_0$ noch durch mehrere Zahlen bei anderen Wellenlängen ergänzt sind, die sich bei den später angestellten Beobachtungen mit Wasser ergeben haben.

**Formeln zur Auswertung der Messungen in Wasser.**

In jeder Messungsreihe mit Wasser wurde zunächst die erste Resonanzkurve in Luft ($k = 1$) aufgenommen. Es ergab sich daraus nicht nur die Wellenlänge in Luft $\lambda_0$, sondern auch das erste Dämpfungsdekrement $\gamma_1$ und weiter, mit Hilfe der aus den Kurven der Fig. 8 entnommenen Werte von $\gamma_L$ und $\gamma_B$, auch $\gamma_0$. Darauf wurde die Wassergrenze in den ersten Strombauch verlegt und mehrere Resonanzkurven im Wasser, gewöhnlich drei ($k = 2, 3, 4$), aufgenommen. Aus ihnen bestimmt sich die Wellenlänge im Wasser $\lambda_1$ und der Brechungsexponent $n$:

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_1} . \tag{10}$$

Der Restausschlag wurde wie oben, als von Störungen herrührend, von allen Zahlen subtrahiert. Als Verstimmung hat man am $k$ten Bauch folgende Größe $\mu$ zu rechnen:

$$\mu = \frac{2d}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1}. \tag{11}$$

Man kann nun das Dämpfungsdekrement $\gamma_k$ aus der Bjerknesschen Formel bestimmen:

$$\alpha = \frac{\alpha_k}{1 + \frac{4\pi^2\mu^2}{\gamma_k^2}} \tag{12}$$

und es ist:

$$\gamma_k = \gamma_0 + \gamma_L + \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1} \cdot \gamma_B + \frac{(k-1)\lambda_1}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1} \cdot \gamma_W, \tag{13}$$

wo $\gamma_0$, $\gamma_L$ und $\gamma_B$ dieselbe Bedeutung haben wie in Formel (4) und $\gamma_W$ das Dämpfungsdekrement infolge der Absorption im Dielektrikum ist. An die Stelle der Formel (5) tritt hier:

$$\alpha_k \cdot \left(1 + \frac{k-1}{n}\right)^2 \cdot \gamma_k \cdot (\gamma_k - \gamma_0) = \alpha_1 \cdot \gamma_1 \cdot (\gamma_1 - \gamma_0). \tag{14}$$

Da man $\gamma_0$, $\gamma_L$ und $\gamma_B$ aus den Kurven der Fig. 8 entnehmen kann, so liefert jede der im Wasser aufgenommenen Kurven den Wert $\gamma_W$. Wenn die Kurven aber flach werden, so kann man den Wert $\gamma_k$, durch den sie gut darzustellen sind, noch innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken lassen. Ich habe deswegen, um Willkürlichkeiten möglichst auszuschließen, bei den Messungen in Wasser vorgezogen, $\gamma_k$ aus dem Maximalausschlag $\alpha_k$ zu berechnen und dann zu kontrollieren, ob die mit den berechneten $\gamma_k$ konstruierten Kurven die Messungen gut darstellen. Aus (14) ergibt sich:

$$\begin{cases} \gamma_k - \frac{1}{2}\gamma_0 = (\gamma_1 - \frac{1}{2}\gamma_0) \cdot \frac{1}{q} \sqrt{1 - \frac{1}{4} \frac{\gamma_0^2}{(\gamma_1 - \frac{1}{2}\gamma_0)^2} \cdot (1 - q^2)}, \\ q = \left(1 + \frac{k-1}{n}\right) \cdot \sqrt{\frac{\alpha_k}{\alpha_1}}. \end{cases} \tag{15}$$

Bei Wasser ist zu setzen: $n = 9$. Der Ausdruck unter dem ersten Wurzelzeichen ist für diesen großen Wert von $n$ nur wenig von Eins verschieden; es ist daher in erster Annäherung zu setzen:

$$\gamma_k - \tfrac{1}{2}\gamma_0 \sim \frac{\gamma_1 - \frac{1}{2}\gamma_0}{1 + \frac{k-1}{n}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_k}}. \tag{15a}$$

Den so berechneten Wert von $\gamma_k - \frac{1}{2}\gamma_0$ korrigiert man dann noch mit dem Wurzelausdruck.

Hat man $\gamma_k$ festgestellt, so berechnet man nach (13) die Größe $\gamma_W$, welche die Abnahme der Amplitude einer durch das Wasser gehenden Wellenstrahlung pro Wellenlänge angibt. Die Intensität $J_0$ einer Strahlung, die eine Schichtdicke des absorbierenden Mediums von $x$ cm passiert, gehe infolge der Absorption auf

$$J = J_0 \cdot e^{-ax} \tag{16}$$

herunter; dann ist:

$$a = \frac{2 \cdot \gamma_W}{\lambda_1}, \tag{17}$$

wo $\lambda_1$ die Wellenlänge in dem Medium in Zentimetern bedeutet.

Nennen wir ferner den komplexen Brechungsexponenten $n'$ und setzen in der üblichen Weise:

$$n' = n\,(1 - i \,.\, \varkappa)\ , \tag{18}$$

so ist:

$$\varkappa = \frac{\gamma_W}{2\pi}\ . \tag{19}$$

In dem im folgenden gegebenen Zahlenmaterial wird diese der Absorptionsindex[1]) benannte Größe für Wasser angegeben werden.

### Messungen in Wasser.

Um die Wellenlänge in Wasser richtig zu erhalten, muß man, wie oben gezeigt wurde, darauf achten, daß die Wassergrenze genau im Strombauche liegt. Es wurde also, nachdem die erste Resonanzkurve in Luft aufgenommen war, der Wasserspiegel mit Rücksicht auf die Brückenverkürzung um 0,7 mm unter die Stelle des maximalen Ausschlages eingestellt und während der folgenden Messung im Wasser konstant gehalten. Ich benutzte dazu eine mikrometrisch verstellbare Spitze, die der Wasserspiegel gerade berühren mußte. Kleine Verschiebungen des Wasserspiegels konnte man leicht mit Hilfe eines Glasstabes hervorbringen, der in das Wasser hinein oder aus ihm heraus geschoben wurde. Als Beispiel einer Messungsreihe diene der in Fig. 6 dargestellte Fall. Die Kurven sind

1) P. Drude, Optik. 3. Aufl. p. 342.

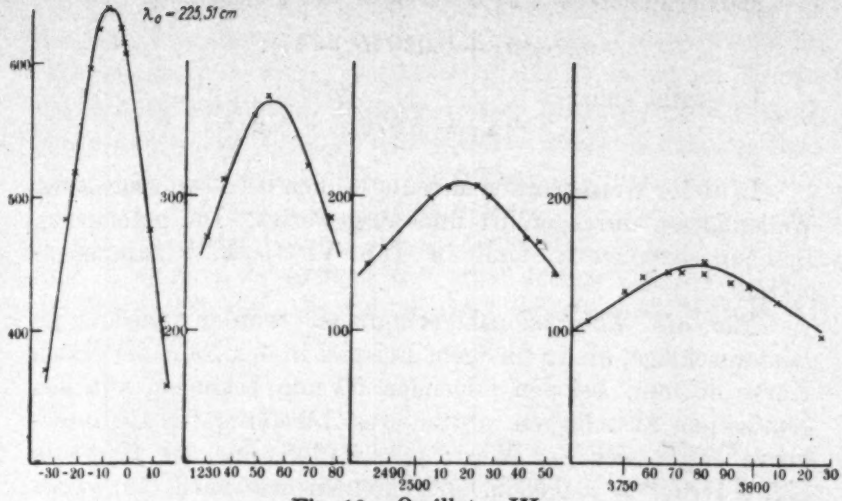



**Fig. 10. Oszillator III.**

in Fig. 10 in größerem Maßstabe wiedergegeben. Die Lagen der Maxima waren:

Tabelle III.

| | Luft | Wasser | | |
|---|---|---|---|---|
| $k$ | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Unt. Brückenstellung | − 0,085 | + 12,54 | 25,165 | 37,78 |

Die obere Brücke stand bei −112,70, also betrug die halbe Wellenlänge in Luft:

$$\frac{\lambda_0}{2} = 112{,}615 + 0{,}14 = 112{,}755 \text{ cm}.$$

Die halbe Wellenlänge in Wasser war im Mittel:

$$\frac{\lambda_1}{2} = 12{,}622 \text{ cm}.$$

Der Fehler in der Bestimmung der Lage der Maxima ist kleiner als $^1/_{10}$ mm; $\lambda_1$ ist auf $^1/_4$ bis $^1/_2$ Promille genau. Der Brechungsexponent bestimmt sich hieraus zu:

$$n_\vartheta = 8{,}933.$$

Die Temperatur $\vartheta$ des Wassers während der Messung betrug $\vartheta = 19{,}0^0$.

Man reduziert auf 17,0° C nach der Formel:

$$n_{17} = n_\vartheta + 0{,}020\,(\vartheta - 17).$$

Es ergibt sich:

$$n_{17} = 8{,}973.$$

In dieser Weise wurden Messungsreihen bei 15 verschiedenen Wellenlängen durchgeführt und ausgewertet. Die gefundenen Brechungsexponenten sind in Tab. VI (p. 171) zusammengestellt.

Für die Absorptionsberechnungen wurden wieder die Restausschläge, die in unserem Beispiel in der Nähe der ersten Kurve 45 mm, bei den folgenden 50 mm betrugen, von den gemessenen Ausschlägen subtrahiert. Aus der ersten Resonanzkurve ergibt sich der Wert: $\gamma_1 = 0{,}0148$, aus der Kurve in Fig. 8 ferner $\gamma_0 = 0{,}0082$. Wir können nun nach (15) $\gamma_k$ für $k = 2, 3, 4$ berechnen und erhalten so die in Tab. IV aufgeführten Werte:

Tabelle IV.

$\lambda_0 = 225{,}51$ cm.

| $k$ | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha_k$ | 595 | 320 | 160 | 98 |
| $\gamma_k$ | 0,0148 | 0,0169 | 0,0202 | 0,0227 |

Die Kurven der Fig. 10 sind mit diesen Werten $\alpha_k$, $\gamma_k$ konstruiert und stellen die Beobachtungen gut dar. Während in Luft die $\gamma_k$ mit steigendem Index $k$ abnahmen (Tab. I), ist hier im Wasser eine deutliche Zunahme der Dekremente zu erkennen. Es ist dies nur möglich, wenn die Wellen im Wasser absorbiert werden. Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten $\gamma_W'$ wird nach Formel (13) nach folgendem Rechenschema ausgeführt:

Tabelle V.

| $k$ | $\gamma_k$ | $\gamma_k - (\gamma_0 + \lambda_L)$ | $\frac{\lambda_0}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1} \cdot \gamma_B$ | $\frac{(k-1)\lambda_1}{\lambda_0 + (k-1)\lambda_1} \cdot \gamma_W'$ | $\gamma_W'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0148 | 0,0024 | 0,0024 | 0 | — |
| 2 | 0,0169 | 0,0045 | 0,00216 | 0,00234 | 0,0234 |
| 3 | 0,0202 | 0,0078 | 0,00196 | 0,00584 | 0,0320 |
| 4 | 0,0227 | 0,0103 | 0,0018 | 0,0085 | 0,0340 |

Die Werte $\gamma_k$, $\gamma_0$, $\gamma_L$ sind aus Tab. IV bzw. den Kurven der Fig. 8 entnommen; für $\gamma_B$ ist der für $k = 1$ errechnete Wert $\gamma_B = \gamma_1 - (\gamma_0 + \gamma_L)$ benutzt. Die berechneten Werte des Absorptionskoeffizienten $\gamma_W'$ sind allerdings nicht ganz genau gleich: die Unterschiede erklären sich aus den Schwankungen der Intensität und Eigendämpfung der Schwingung und der Inkonstanz des Brückenwiderstandes. Der Gang, der in den Resultaten der Tab. V. vorhanden zu sein scheint, tritt in anderen Messungsreihen nicht hervor und beruht also auf Zufall. Für den Absorptionsindex ergibt sich als Mittelwert:

$$\varkappa' = 0{,}0047 \ .$$

Dieser Absorptionsindex ist so klein, daß er sehr wohl durch eine Spur von Leitvermögen durch gelöste Salze erklärt werden kann. Ich habe zwar immer doppelt destilliertes Wasser verwendet, das an sich kein merkbares Leitvermögen mehr hatte, jedoch kann sich in diesem Wasser sehr wohl von der Wandung des Blechzylinders, die schwerlich ganz sauber war, etwas gelöst haben. Rukop fand, daß in dem von ihm verwendeten Glasgefäß die Leitfähigkeit des Wassers auf ca. $40 \cdot 10^{-6}$ stieg.[1]) Leider habe ich die Leitfähigkeit des von mir verwendeten Wassers nicht gemessen; doch erklärt eine Leitfähigkeit von etwa $l = 70 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm × cm die Absorption schon vollständig. Es ist nämlich der Absorptionsindex $\varkappa$ einer Salzlösung von der Leitfähigkeit $l$:

$$\varkappa_S = \frac{l \cdot 30 \cdot \lambda_1}{n}, \tag{20}$$

also wenn $l = 70 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_1 = 25{,}24$ und $n = 9$ zu setzen ist:

$$\varkappa_S = 0{,}0059 .$$

Nehmen wir an, daß das Wasser stets eine Leitfähigkeit von ca. $70 \cdot 10^{-6}$ gehabt habe, so berechnet sich der Absorptionsindex des reinen Wassers als:

$$\varkappa = \varkappa' = \varkappa_S , \tag{21}$$

wo $\varkappa'$ der aus den Resonanzkurven gefundene Wert und $\varkappa_S$ der aus (20) für $70 \cdot 10^{-6}$ berechnete Wert ist.

---

1) H. Rukop, l. c. p. 522.

Es wurden Messungen mit 15 verschiedenen Wellenlängen gemacht, die Resultate sind in Tab. VI enthalten.

Tabelle VI.

| Oszillator | $\lambda_0$ | $\lambda_1$ | $n_\vartheta$ | $\vartheta$ | $n_{17}$ | $\varkappa'$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| III | 242,44 | 27,20 | 8,913 | 19,1 | 8,955 | 0,0095 | 0,0032 |
| „ | 225,51 | 25,244 | 8,933 | 19,0 | 8,973 | 0,0047 | −0,0012 |
| „ | 221,17 | 24,72 | 8,947 | 18,8 | 8,983 | 0,0072 | 0,0015 |
| „ | 183,80 | 20,48 | 8,974 | 17,0 | 8,974 | 0,0051 | 0,0003 |
| II | 159,66 | 17,92 | 8,921 | 19,0 | 8,961 | 0,0061 | 0,0020 |
| „ | 144,50 | 16,22 | 8,909 | 18,8 | 8,945 | 0,0079 | 0,0042 |
| „ | 144,12 | 16,00 | 9,007 | 15,4 | 8,975 | 0,0056 | 0,0019 |
| „ | 128,81 | 14,41 | 8,939 | 18,2 | 8,963 | 0,0065 | 0,0032 |
| „ | 105,92 | 11,88 | 8,915 | 18,8 | 8,951 | 0,0120 | 0,0093 |
| „ | 98,72 | 11,00 | 8,974 | 16,4 | 8,962 | 0,0076 | 0,0050 |
| „ | 84,68 | 9,42 | 8,989 | 16,1 | 8,971 | 0,0059 | 0,0037 |
| I | 74,80 | 8,38 | 8,926 | 18,3 | 8,952 | 0,0133 | 0,0114 |
| „ | 67,98 | 7,56 | 8,992 | 16,0 | 8,972 | 0,0111 | 0,0094 |
| „ | 63,76 | 7,14 | 8,930 | 18,3 | 8,956 | 0,0146 | 0,0129 |
| „ | 57,38 | 6,41 | 8,951 | 18,0 | 8,971 | 0,0148 | 0,0133 |

**Diskussion der Resultate.**

Die Werte des Brechungsexponenten $n_{17}$ sind in Fig. 11 graphisch dargestellt. Man sieht, daß der Brechungsexponent in dem beobachteten Gebiete von 250—60 cm Wellenlänge so gut wie konstant ist. Der Mittelwert aller Messungen ist:

$$n_{17} = 8{,}964 .$$

Die Abweichung der einzelnen Zahlen vom Mittelwert ist nirgends größer als die Unsicherheit der Messungen im ganzen; sie liegt meistens unter 1 Promille und steigt nur in zwei Fällen bis auf 2 Promille.

Das Quadrat von $n$ ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 17°:

$$\varepsilon_{17} = 80{,}35 .$$

Wie man aus den in Fig. 11 eingetragenen Werten von Rukop[1]) für Wellen zwischen 64 cm und 50 cm sieht, schließen sich die Rukopschen Zahlen nicht an meine Zahlen an. Woher die auffällige Diskrepanz meiner Zahlen gegen die

1) H. Rukop, l. c. p. 526.

von Rukop mit großer Sorgfalt ermittelten Werte herrührt, kann ich nicht mit Sicherheit sagen, und es muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, hierüber Klarheit zu schaffen. Soviel ich sehe, besteht der einzige Unterschied der Rukopschen Versuchsanordnung gegen die meinige darin, daß bei Rukop die Lecherschen Drähte, ehe sie in das Wasser eintraten, eine dünne Ebonitplatte durchsetzten, während sie bei mir direkt aus der Luft in das Wasser gingen. Da nun

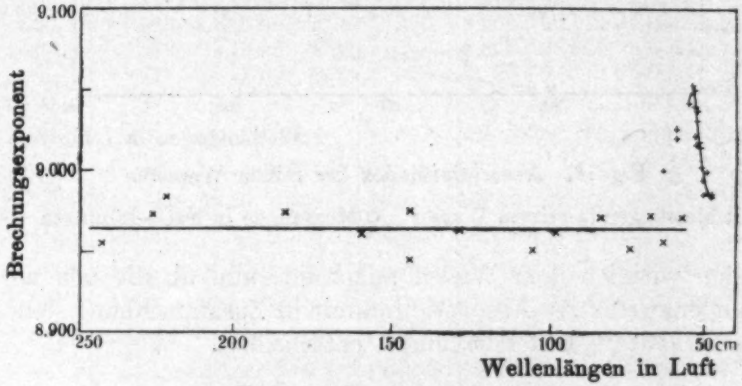



Fig. 11. Brechungsexponent.
× eigene Messungen + Messungen von Rukop

Rukop beobachtet hat, daß Ebonit bei den von ihm benutzten Wellenlängen recht stark absorbiert (l. c. p. 515), so wäre es nicht ausgeschlossen, daß die Zwischenschaltung der Ebonitplatte die Länge der gemessenen Abschnitte beeinflußte. Auch die Zwischenschaltung einer kleinen Wasserschicht, d. h. eine kleine Verschiebung der Wasseroberfläche in den Luftabschnitt hinein, würde ja eine Verkürzung der Abschnitte im Wasser und somit einen zu großen Wert des Brechungsexponenten zur Folge haben.

Die gefundenen Werte des Absorptionsindex sind in Fig. 12 eingetragen. Bei langen Wellen ist der Absorptionsindex des reinen Wassers sicher sehr klein. Die von mir gefundene Absorption kann vielleicht ihre Erklärung ganz in dem Leitvermögen durch Spuren gelöster Salze finden; aber nach der kurzwelligen Seite des von mir untersuchten Spektralbereiches steigt die Absorptionskurve auffällig in die Höhe. Elektrolytische Leitfähigkeit genügt hier zur Erklärung nicht mehr;

es scheint vielmehr, als ob das Wasser hier tatsächlich beginnt, eine selektive Absorption zu zeigen. Ob das von Rukop zwischen 54 cm und 48 cm gefundene Gebiet anormaler Dis-

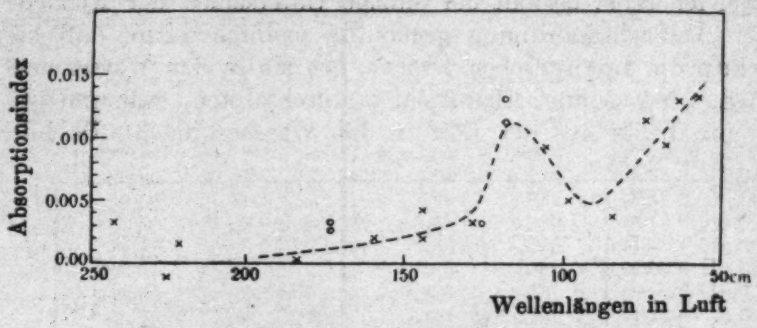



Fig. 12. Absorptionsindex des reinen Wassers.

× Messungen in reinem Wasser ○ Messungen in NaCl-Lösungen

persion wirklich dem Wasser zukommt, und ob die von mir gefundene selektive Absorption damit in Zusammenhang steht, müssen spätere Untersuchungen entscheiden.

### Messungen in Salzlösungen.

Um eine Kontrolle für die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten zu gewinnen, wurden einige Messungen in verdünnten Kochsalzlösungen ausgeführt. Die Berechnung geschah in derselben Weise wie oben bei den Wassermessungen. Das Leitvermögen $l$ der benutzten Lösungen wurde mit der Telephonbrücke vor und nach den Messungen bestimmt und aus den wenig verschiedenen Zahlen das Mittel genommen. Die Messungen wurden ausgeführt an drei verschiedenen Lösungen: $l = 131 \cdot 10^{-6}$, $145 \cdot 10^{-6}$, $465 \cdot 10^{-6}$; die beiden ersten waren etwas über $^1/_{1000}$ normal, die dritte etwas unter $^1/_{200}$ normal. Die mit diesen Salzlösungen gefundenen Zahlen sind in Tab. VII zusammengestellt.

Die einzelnen Zahlen $n_{17}$ weichen von dem oben gefundenen Durchschnittswerte $n_{17} = 8{,}964$ nicht mehr ab, als die Unsicherheiten der Messungen betragen. Daß sie aber alle über jenem Durchschnittswerte liegen, ist vielleicht als eine Andeutung anzusehen, daß der Brechungsexponent einer elektro-

lytischen Lösung ein wenig größer sei als der des reinen Wassers. In der letzten Kolonne steht auch hier der Absorptionsindex des reinen Wassers $\varkappa$, der sich durch Subtraktion des nach

Tabelle VII.

| $l$ | $\lambda_0$ | $\lambda_1$ | $n_\vartheta$ | $\vartheta$ | $n_{17}$ | $\varkappa'$ | $\varkappa_S$ ber. | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $465 \cdot 10^{-6}$ | 173,80 | 19,32 | 8,995 | 15,8 | 8,971 | 0,0326 | 0,0300 | 0,0026 |
| $131 \cdot 10^{-6}$ | 173,80 | 19,42 | 8,949 | 18,0 | 8,969 | 0,0117 | 0,0085 | 0,0032 |
| $465 \cdot 10^{-6}$ | 125,88 | 13,96 | 9,017 | 15,2 | 8,981 | 0,0249 | 0,0217 | 0,0032 |
| $145 \cdot 10^{-6}$ | 118,75 | 13,18 | 9,009 | 15,3 | 8,975 | 0,0195 | 0,0064 | 0,0131 |
| $145 \cdot 10^{-6}$ | 118,72 | 13,20 | 8,994 | 15,8 | 8,970 | 0,0177 | 0,0064 | 0,0113 |

Formel (20) berechneten Wertes $\varkappa_S$ von dem gemessenen Werte $\varkappa'$ ergibt. Diese Werte $\varkappa$ sind in Fig. 12 als kleine Kreise eingetragen; daß sie durch Subtraktion zweier verhältnismäßig größerer Zahlen gewonnen sind, bringt natürlich eine Unsicherheit mit sich. Sie liegen aber alle ziemlich nahe bei einer Kurve, die durch die in reinem Wasser gefundenen Punkte gelegt werden kann. Wir dürfen dieses Resultat als eine Bestätigung der Brauchbarkeit unserer Methode ansehen.

**Resultate.**

1. Es ist eine Methode ausgearbeitet worden, um mit Hilfe eines Paralleldrahtsystems mit Plattenbrücken nicht nur den Brechungsexponenten, sondern auch den Absorptionsindex einer Flüssigkeit für lange Wellen zu ermitteln.

2. Der Brechungsexponent des Wassers bei 17° C hat in dem Wellenlängenbereich $\lambda_0 = 250$ cm bis $\lambda_0 = 57$ cm den innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert:

$$n_{17} = 8{,}964.$$

Dieser von mir gefundene Wert schließt sich nicht an die Rukopschen Messungen an, welche bei $\lambda_0 = 60$ cm mit Werten über 9,0 beginnen. Möglicherweise hängt dieser Unterschied damit zusammen, daß bei Rukop die Paralleldrähte, ehe sie in das Wasser gelangten, eine dünne Zwischenwand aus Ebonit passieren mußten, während sie bei mir direkt aus Luft in Wasser übertraten.

3. Unterhalb $\lambda_0 = 200$ cm beginnt ein Gebiet von Eigenabsorption des reinen Wassers sich zu zeigen; die Absorption

steigt mit kürzer werdender Wellenlänge schließlich beträchtlich an.

4. Die Ergebnisse meiner Untersuchung führen zu den Fragen, ob das von Rukop gefundene Gebiet anormaler Dispersion zwischen 54 cm und 48 cm wirklich dem Wasser zugehört, und ob die von mir gefundene Absorption des Wassers für lange Wellen damit in Zusammenhang steht.

---

Zum Schluß liegt mir noch die angenehme Pflicht ob, Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Mie für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die bei der Durchführung derselben in liebenswürdiger Weise erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 16. Januar 1918.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

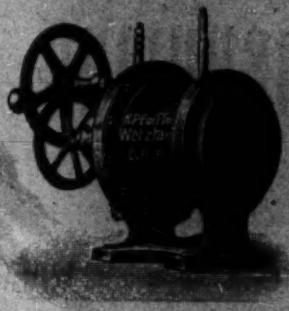
# Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

**Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.**

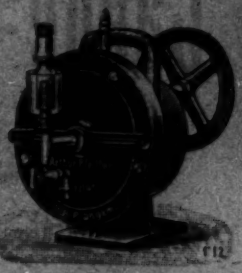
**Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.**

## Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

**System Pfeiffer, D.R.P.**



**System Gaede, D.R.P. angemeldet.**

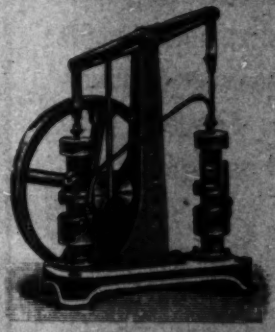


**Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.**

**Neukonstruktionen nach Angabe.**

**Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.**

**Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.**



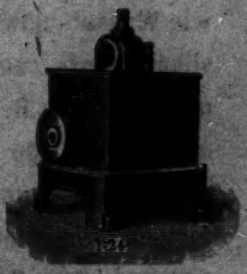
**Alle Arten von Luftpumpen:**

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

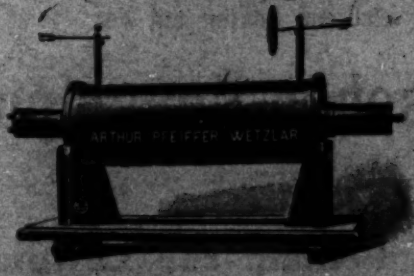
Kompressionsluftpumpen.



**Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge**

Eingetragene

Fabrik-Marke




**Induktoren mit Demonstrationsschaltung.**

**Alle Nebenapparate.**

**Listen auf Verlangen!**

# Inhalt.

Seite

1. M. Born. Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten . 177

---

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 3.

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 55.

## 1. *Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten;* von *M. Born.*

Alle Theorien, die die Darstellung der optischen Eigenschaften der Materie zum Ziele haben, stimmen in der Annahme von im Innern der Substanz gelagerten Partikeln überein, die durch die Lichtwellen in Mitschwingungen versetzt werden. Diese Vorstellung hat bei der Erklärung der Dispersion und Absorption, der magneto- und elektrooptischen Phänomene zu einem einheitlichen Bilde der Vorgänge geführt; eine wichtige Klasse optischer Körpereigenschaften aber wurde bislang mit dieser Theorie nur ganz äußerlich verbunden, nämlich das Vermögen gewisser Substanzen, die Polarisationsebene zu drehen, und einige damit zusammenhängende Erscheinungen, für die man das wenig bezeichnende Wort „natürliche optische Aktivität" gebraucht. Die Art dieser Erscheinungen schien zu der Annahme zu zwingen, daß sie mit einer schraubenförmigen Struktur der Molekeln verknüpft sein müssen; eine solche Aussage über den Bau der ganzen Molekel aber hat in der gewöhnlichen Dispersionstheorie, die nur mit einzelnen, quasielastisch gebundenen Elektronen oder Ionen zu tun hat, keinen Platz. Daher pflegt man zumeist das optische Drehungsvermögen nur formal an die elektromagnetische Lichttheorie anzuschließen, indem man die Grundgleichungen der Dispersionstheorie durch Glieder ergänzt, die den schraubenartigen, symmetrielosen Charakter der Erscheinung zum Ausdruck bringen, sonst aber auf keine bekannten Kraftwirkungen zurückgeführt werden können.[1])

1) W. Voigt, Drudes Ann. 69. p. 307. 1899; Göttinger Nachrichten 1903. p. 155. — P. Drude, Lehrbuch der Optik (Leipzig, S. Hirzel, 1900), II. Abschnitt, Kap. VI, p. 368. — F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik (Leipzig, B. G. Teubner, 1906), II. Teil, Kap. II, § 6, p. 319. — A. Schuster, Einführung in die theoretische Optik (Leipzig, B. G. Teubner, 1907), deutsch von H. Konen; Teil II, Kap. 12, § 165, p. 328.

Drude scheint diesen Verzicht auf ein tieferes Verständnis des molekularen Vorganges besonders empfunden zu haben; denn er bemüht sich, in seinem Lehrbuche[1]) das Zustandekommen jener Ergänzungsglieder durch die Hypothese plausibel zu machen, daß in den Molekeln Elektronen in schraubenförmigen Bahnen zu laufen gezwungen sind. Diese Vorstellung scheint aber wenig Anklang gefunden zu haben.

Trotz dieses Mangels einer eingehenden Molekulartheorie ist die Drehung der Polarisationsebene für den Kristallographen und den Chemiker ein wichtiges Forschungsmittel bei der Untersuchung der Strukturverhältnisse; insbesondere hat die Chemie das Drehungsvermögen mit dem Vorhandensein asymmetrischer Molekeln in Verbindung gebracht und das stereochemische Bild des asymmetrischen Kohlenstofftetraeders ersonnen. Darum ist es wohl eine lohnende Aufgabe, die molekularen Bedingungen für das Auftreten des Drehungsvermögens herauszuschälen, möglichst unter Vermeidung besonderer, ad hoc erfundener Hypothesen. Zuerst habe ich das für die Kristalle versucht[2]), und zwar sind es zwei Gedanken, aus denen das Formelsystem zur Erklärung des Drehungsvermögens entspringt: die Koppelung der schwingenden Teilchen und das endliche Verhältnis des Teilchenabstandes zur Wellenlänge. Bei den Kristallgittern mußten diese beiden Schritte über die gewöhnliche Dispersionstheorie hinaus ganz von selbst erfolgen. Denn einmal hatte sich in der Theorie der spezifischen Wärme der festen Körper[3]) die Notwendigkeit herausgestellt, die Wechselwirkungen der schwingenden Teilchen zu berücksichtigen. Sodann zwang die Schwierigkeit der Lösung der Schwingungsgleichungen des Kristallgitters zu einem Näherungsverfahren, bei dem die Größenordnung der aufeinanderfolgenden Näherungen durch die Potenzen des Verhältnisses von Gitterabstand zu Wellenlänge gekennzeichnet waren; dabei stellten sich für Schwingungen von der Frequenz des Lichtes in erster Näherung die bekannten

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik, l. c. p. 370.

2) M. Born, Dynamik der Kristallgitter (Leipzig, B. G. Teubner, 1915), § 36, p. 109; Physik. Zeitschr. 16. p. 437. 1915.

3) P. Debye, Arch. de Genève, p. 256. 1912; Ann. d. Phys. 39. p. 789. 1912. — M. Born u. Th. v. Kármàn, Physik. Zeitschr. 13. p. 294. 1912; 14. p. 15. 1913; 14. p. 65. 1913.

Gesetze nicht aktiver Kristalle heraus, in zweiter Näherung aber solche Ergänzungsglieder, die bei Kristallen ohne Symmetrieebene das Drehungsvermögen lieferten. Bald darauf habe ich in ähnlicher Weise das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten und Gasen zu erklären versucht.[1]) Die Grundgedanken waren wiederum die Annahme von Koppelungen zwischen den Partikeln einer Molekel und die Berücksichtigung der Endlichkeit des Verhältnisses von Molekeldurchmesser und Wellenlänge; neu hinzu kommt die durch den flüssigen oder gasförmigen Zustand bewirkte molekulare Unordnung, die durch Mittelbildung überwunden wird. Fast gleichzeitig hat Hr. C. W. Oseen[2]) diesem Problem eine Abhandlung gewidmet, im wesentlichen auf denselben Grundlagen, nur insoweit mit bestimmteren Annahmen, als er die Koppelungen als elektromagnetische Wechselwirkungen nach den bekannten Dipolformeln von H. Hertz ansetzt. Ich habe dann die neue Methode auf die flüssigen Kristalle[3]) anzuwenden gesucht, von denen viele bekanntlich ganz extrem großes Drehungsvermögen besitzen.

Im folgenden stelle ich die Ergebnisse meiner früheren Arbeiten in verbesserter Form von neuem dar. Diese enthielten nämlich eine Reihe von Mängeln und Lücken, die alle eine gemeinsame Wurzel haben. Es ist mir damals nicht gelungen, die verallgemeinerten Dispersionsformeln, die die Grundlage bilden und Schwingungsgleichungen eines gekoppelten, mechanischen Systems darstellen, in so durchsichtiger Form aufzulösen, daß die für das Drehungsvermögen charakteristischen Eigenschaften der Molekel in einfach diskutierbaren Formeln zum Ausdruck kamen. Auf diese Weise erhielt ich z. B. im Falle der Anisotropie eine viel zu große Anzahl optischer Parameter, von denen der eine das Auftreten von Absorption auch ohne Annahme von Dämpfung in der Molekel anzudeuten schien; ja, diese Absorption mußte sich bei Umkehr der Strahlrichtung in Verstärkung verwandeln[4].)

---

1) M. Born, Physik. Zeitschr. 16. p. 251. 1915.

2) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. (4) 48. p. 1. 1915.

3) M. Born, Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Math.-phys. Kl. 1916. p. 614. — M. Born u. F. Stumpf, ebenda p. 1043.

4) M. Born, l. c. (Anm. 3). Vgl. Einleitung p. 617, ferner § 10,

Ich glaubte damals, daß diese Folgerungen reell wären, und wollte sie auf eine Art Zerstreuung des Lichtes an den großen Molekeln zurückführen, um damit zugleich die Erscheinung der Schillerfarben zu erklären. Aber alle diese Schwierigkeiten beruhen nur auf der Ungenauigkeit der Näherungslösung und verschwinden bei richtiger Ausführung der Rechnung, wie ich im folgenden zeigen werde. Zugleich liefert aber diese eine Reihe neuer Aussagen, die in ihrer Gesamtheit einen großen Teil der experimentell bekannten Tatsachen über das Drehungsvermögen zum Ausdruck bringen.

Der Gedankengang ist folgender: Die Molekel wird als System von zahlreichen, positiv und negativ geladenen, mechanisch miteinander gekoppelten Teilchen angenommen; diese Partikel geraten unter der Wirkung einer Lichtwelle ins Mitschwingen. Die Stärke der Ausschläge wird für eine beliebig gelagerte Molekel aus Schwingungsgleichungen berechnet, die gegenüber den entsprechenden Gleichungen der Dispersionstheorie in zwei Richtungen verallgemeinert sind: 1. sind die einzelnen Partikel gekoppelt, 2. wird die Phase der Erregung nicht für alle Partikel einer Molekel als gleich angesehen. Bezüglich des zweiten Punktes wird die Rechnung nicht für ein beliebiges Verhältnis von Molekeldurchmesser zu Wellenlänge durchgeführt, sondern nur unter der in allen praktischen Fällen erlaubten Vernachlässigung von Gliedern, die in diesem Verhältnisse von zweitem und höherem Grade sind. Aus den Ausschlägen der Partikel wird das elektrische Moment der Molekel gebildet; dabei hat diese eine beliebige Lage gegen die Wellennormale. Um zu dem elektrischen Momente der Volumeinheit zu gelangen, ist dann eine Mittelung über alle möglichen Lagen der Molekel erforderlich, wobei im Falle der Anisotropie ein beliebiges Verteilungsgesetz angenommen wird. Das elektrische Moment der Volumeneinheit als Funktion der elektrischen Feldstärke der auffallenden Welle ist aber der einzige Vektor in den Maxwellschen Gleichungen, der von der Substanz abhängt[1]); ist er bekannt, so ist das Problem der Lichtfortpflanzung gelöst.

---

p. 642. Daß der Absorptionsindex sein Zeichen mit der Wellennormale umkehrt, habe ich erst nach dem Drucke der Abhandlung bemerkt.

1) Von der Magnetisierung kann man bei den schnellen Lichtschwingungen absehen.

Prinzipiell ist diese Methode, die eine Verquickung von Molekular- und Kontinuumstheorie darstellt, mangelhaft.[1]) Da jedoch bisher in mehreren Fällen gezeigt werden konnte[2]), daß sie zum richtigen Resultate führt, nämlich zu demselben, wie die strenge Molekulartheorie, bei der das Feld durch Superposition der von den einzelnen Resonatoren ausgesandten Kugelwellen erzeugt wird, so ist ihre Anwendung auch hier wohl bedenkenfrei.

Die allgemeinen optischen Formeln werden dann ausführlich diskutiert, besonders im Hinblick auf die Natur der Molekularkräfte und die Symmetrieverhältnisse. Sodann werden sie auf drei Fälle angewandt: 1. isotrope Flüssigkeiten mit natürlichem Drehungsvermögen, 2. künstlich durch elektrische Felder anisotrop gemachte Flüssigkeiten (elektrisches Kerrphänomen), 3. natürlich anisotrope Flüssigkeiten (flüssige Kristalle). Ein großer Teil der bekannten qualitativen Gesetze wird gewonnen, insbesondere die molekulartheoretische Erklärung der scheinbaren Schraubenstruktur, die in den älteren Theorien ohne Begründung als durch die Beobachtungen gefordert angenommen wurde.

Bei der Behandlung des Kerrphänomens wird die bekannte Theorie von Langevin durch Berücksichtigung der natürlichen Momente der Molekel etwas verallgemeinert. Die optischen Erscheinungen bei flüssigen Kristallen lassen sich zum größten Teil molekulartheoretisch verstehen; eine Beziehung zwischen den Brechungsindices, die die Gleichheit der Molekel der isotropen und der anisotropen Phase zur Voraussetzung hat, wird quantitativ geprüft und in mehreren Fällen bestätigt. Unter der Annahme, daß das elektrische Moment der Molekel die Hauptursache der Anisotropie ist, läßt sich die Größe des Momentes berechnen und liefert ein plausibles Ergebnis.

---

1) Vgl. M. Born, Dynamik der Kristallgitter, l. c., Einleitung p. 7, und § 19, p. 68, 69.

2) Für Kristalle ist dieser Beweis zuerst von P. P. Ewald geführt worden in seiner Münchener Inaug.-Diss. 1912, Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern (Ann. d. Phys. (4), 49, p. 1 und p. 117, 1916); auch dargestellt in meinem Buche: Dynamik der Kristallgitter, l. c. 2. Teil. — Für Flüssigkeiten hat F. Reiche die Zulässigkeit der elementaren Theorie bewiesen. Ann. d. Phys. (4) 50. p. 1 und 121. 1916. Vgl. auch die Arbeit von Oseen, l. c.

Die Durchrechnung des einfachsten Modells einer drehenden Molekel, eines unsymmetrischen Tetraeders ist bereits äußerst verwickelt und nur näherungsweise durchführbar. Die Bearbeitung dieses Beispiels im Rahmen einer allgemeinen Untersuchung über die mathematische Natur der Drehungsparameter hat Hr. Dr. A. Landé übernommen und wird darüber gesondert berichten.

### § 1. Voraussetzungen über den Bau der Molekel und das Verteilungsgesetz.

Wir nehmen an, daß die betrachtete Substanz von lauter gleich beschaffenen Molekeln gebildet werde. Jede Molekel enthalte $s$ schwingungsfähige Partikeln, die Atome oder Elektronen sein können und im folgenden als Massenpunkte behandelt werden. Wir unterscheiden sie durch die Indizes

$$1, 2, \ldots k, \ldots s .$$

Die Massen der Partikeln seien

$$m_1\, m_2 \ldots m_s$$

und ihre elektrischen Ladungen

$$\varepsilon_1\, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_s .$$

Die Molekel soll im ganzen neutral sein; also ist

$$(1) \qquad \sum_{k=1}^{s} \varepsilon_k = 0 .$$

Die Partikeln sollen bestimmte Gleichgewichtslagen besitzen; um diese festzulegen, fixieren wir einen Nullpunkt in der Molekel und ziehen von ihm nach den Partikeln die Vektoren

$$\mathfrak{r}_1\, \mathfrak{r}_2 \ldots \mathfrak{r}_s .$$

Die rechtwinkligen Komponenten des Vektors $\mathfrak{r}_k$ seien

$$x_k\, y_k\, z_k .$$

Wir betrachten die Substanz im gasförmigen oder flüssigen Zustande, der isotrop oder anisotrop sein kann. Im ersteren Falle werden die Molekeln alle möglichen Stellungen im Raume mit durchschnittlich gleicher Anzahl annehmen; in letzterem Falle werden bestimmte Richtungen bevorzugt sein. Wir beschränken uns auf die Annahme, daß eine Vorzugsrichtung existiert, also auf einachsige Anisotropie. Dann muß jede

Molekel eine Hauptachse besitzen, die wir durch den Einheitsvektor $\mathfrak{a}$ darstellen. Es soll nun ein Verteilungsgesetz[1]) existieren, das die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß die Hauptachse $\mathfrak{a}$ der Molekel mit der Vorzugsrichtung im Raume einen Winkel zwischen $\vartheta$ und $\vartheta + d\vartheta$ einschließt; diese Wahrscheinlichkeit sei

$$F(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta \tag{2}$$

und muß die Bedingung

$$\int_0^\pi F(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta = 1 \tag{2'}$$

erfüllen. Die Funktion $F$ hängt außer von $\vartheta$ von allen Umständen ab, die den thermodynamischen Zustand, insbesondere den Grad der Anisotropie bestimmen, vor allen Dingen also von der Temperatur, sodann gegebenenfalls von elektrischen oder magnetischen Feldern, denen die Substanz ausgesetzt ist (vgl. §§ 7, 8). Von denselben Größen hängt der Mittelwert einer Richtungsfunktion $G(\vartheta)$ ab, der durch das Integral

$$\bar{G} = \int_0^\pi G(\vartheta) F(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta \tag{3}$$

definiert ist.

Wenn die Molekel einem Kraftfelde ausgesetzt wird, erfahren alle ihre Partikel kleine Verrückungen aus den Gleichgewichtslagen. Die Komponenten der Verrückungen der $k$ten Partikel, bezogen auf rechtwinklige Koordinaten, seien:

$$u_k \, v_k \, w_k \quad (k = 1, 2, \ldots s) .$$

Wir nehmen ferner an, daß die Kräfte, die die Partikeln im Molekularverbande zusammenhalten, eine potentielle Energie $U$ haben; diese hat dann im Gleichgewicht ein Minimum, dessen Wert wir gleich Null setzen können, und ist bei kleinen Verrückungen der Partikel aus dem Gleichgewichte eine positiv

1) Eine allgemeinere Annahme wäre die, daß die durch die Hauptachse der Molekel und die Vorzugsrichtung im Raume gehende Ebene ausgezeichnet ist; dann würde das Verteilungsgesetz außer von $\vartheta$ auch noch von dem Winkel $\varphi$ abhängen, den eine feste Meridianebene der Molekel mit jener ausgezeichneten Ebene bildet. Die Rechnung läßt sich ohne Schwierigkeit für diesen Fall durchführen, doch werden die Formeln so verwickelt, daß wir davon absehen wollen.

definite quadratische Form der Verrückungskomponenten. Über die physikalische Natur dieser Molekularkräfte wollen wir keine Aussagen machen, sondern nur bemerken, daß auch elektrodynamische Wechselwirkungen, die zur Übertragung Zeit brauchen, bei der im folgenden angestrebten Näherung formal unter das Schema der Potentialkräfte fallen (vgl. § 2, p. 186, 187). Von reibungsartigen Kräften sehen wir ab.

Dann lauten die Gleichungen der kleinen Schwingungen für den Fall, daß an der Partikel $k$ eine äußere Kraft mit den Komponenten $X_k\, Y_k\, Z_k$ angreift:

$$(4)\quad \begin{cases} m_k \ddot{u}_k = -\sum_{k'=1}^{s}{}' \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial x_{k'}} u_{k'} + \frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial y_{k'}} v_{k'} + \frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial z_{k'}} w_{k'} \right) + X_k, \\ m_k \ddot{v}_k = -\sum_{k'=1}^{s}{}' \left( \frac{\partial^2 U}{\partial y_k \partial x_{k'}} u_{k'} + \frac{\partial^2 U}{\partial y_k \partial y_{k'}} v_{k'} + \frac{\partial^2 U}{\partial y_k \partial z_{k'}} w_{k'} \right) + Y_k, \\ m_k \ddot{w}_k = -\sum_{k'=1}^{s}{}' \left( \frac{\partial^2 U}{\partial z_k \partial x_{k'}} u_{k'} + \frac{\partial^2 U}{\partial z_k \partial y_{k'}} v_{k'} + \frac{\partial^2 U}{\partial z_k \partial z_{k'}} w_{k'} \right) + Z_k. \end{cases}$$

Hier sind die Ableitungen der potentiellen Energie für die Gleichgewichtslagen der Partikel zu nehmen.

### § 2. Die von einer Lichtwelle erregten Molekelschwingungen.

Wir nehmen nun an, daß auf die Substanz eine Lichtwelle der Frequenz $\omega$ auftrifft, durch die innerhalb einer Molekel ein elektrisches Feld

$$(5)\qquad \Re\, e^{-i\omega t}\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r})}$$

erregt wird. Dabei ist $\mathfrak{s}$ ein Vektor in der Richtung der Wellennormalen, dessen Länge gleich dem Brechungsindex $n$ zu setzen ist, und $\mathfrak{r}$ der vom Nullpunkte nach dem Aufpunkte gezogene Vektor.

Die auf die Partikel $k$ wirkende Kraft hat dann die Komponenten

$$(6)\qquad X_k = \varepsilon_k \Re_x\, e^{-i\omega t}\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_k)}, \ \ldots$$

Das Ziel ist die Berechnung des von dem Felde (5) erregten elektrischen Moments der Volumeneinheit, durch das das optische Verhalten der Substanz bedingt wird. Wir machen nun die Annahme, daß die durch die Wärme hervorgerufenen Bewegungen der Molekeln so langsam sind, daß während der

Zeit, in der die Lichtwelle ohne Phasensprung an einer Molekel vorbeigleitet, diese sich nicht merklich verschiebt oder dreht. Dann können wir die Wirkung der Lichtwelle auf die Molekel berechnen als die stationäre Lösung der Gleichungen (4), die wir in der Form

$$(7)\quad \begin{cases} u_k = \dfrac{\xi_k}{\sqrt{m_k}}\, e^{-i\omega t}\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \tau_k)}, \\ v_k = \dfrac{\eta_k}{\sqrt{m_k}}\, e^{-i\omega t}\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \tau_k)}, \\ w_k = \dfrac{\zeta_k}{\sqrt{m_k}}\, e^{-i\omega t}\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \tau_k)} \end{cases}$$

ansetzen, wobei die Amplituden $\xi_k\ \eta_k\ \zeta_k$ $3s$ linearen Gleichungen zu genügen haben. Um diese einfach zu schreiben, setzen wir:

$$(8)\quad \begin{cases} A_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial x_{k'}}, & B_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial y_k \partial y_{k'}}, & C_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial z_k \partial z_{k'}}, \\ E_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial y_k \partial z_{k'}}, & F_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial z_k \partial x_{k'}}, & G_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial y_{k'}}, \\ E^*_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial z_k \partial y_{k'}}, & F^*_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial z_{k'}}, & G^*_{kk'} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \dfrac{\partial^2 U}{\partial y_k \partial x_{k'}}; \end{cases}$$

diese Größen erfüllen offenbar die Bedingungen[1]):

$$(9)\quad \begin{cases} A_{kk'} = A_{k'k}\ , & B_{kk'} = B_{k'k}\ , & C_{kk'} = C_{k'k}, \\ E_{kk'} = E^*_{k'k}\ , & F_{kk'} = F^*_{k'k}\ , & G_{kk'} = G^*_{k'k}. \end{cases}$$

Dann lauten die linearen Gleichungen:

$$(10)\quad \begin{cases} \omega^2 \xi_k - \sum_{k'} (A_{kk'}\, \xi_{k'} + G_{kk'}\, \eta_{k'} + F^*_{kk'}\, \zeta_{k'})\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \tau_{k'} - \tau_k)} = -\dfrac{s_k}{\sqrt{m_k}} \mathfrak{K}_x, \\ \omega^2 \eta_k - \sum_{k'} (G^*_{kk'}\, \xi_{k'} + B_{kk'}\, \eta_{k'} + E_{kk'}\, \zeta_{k'})\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \tau_{k'} - \tau_k)} = -\dfrac{s_k}{\sqrt{m_k}} \mathfrak{K}_y, \\ \omega^2 \zeta_k - \sum_{k'} (F_{kk'}\, \xi_{k'} + E^*_{kk'}\, \eta_{k'} + C_{kk'}\, \zeta_{k'})\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \tau_{k'} - \tau_k)} = -\dfrac{s_k}{\sqrt{m_k}} \mathfrak{K}_z. \end{cases}$$

Diese entsprechen den gewöhnlichen Grundgleichungen der Dispersionstheorie; die Verallgemeinerung besteht einmal in der Einführung der Koppelungen zwischen den Partikeln einer

1) In meinen früheren Arbeiten (l. c.) habe ich immer $E^*_{kk'} = E_{kk'}$, ... angenommen, was bei Zentralkräften der Fall ist.

Molekel, sodann in der Berücksichtigung des endlichen Abstandes der Partikeln voneinander.

Die strenge Lösung dieser linearen Gleichungen ist zwar ohne Schwierigkeiten formal möglich, das Ergebnis würde aber durch das transzendente Auftreten der Frequenz $\omega$ in in den Exponentialfunktionen für die weitere Diskussion zu verwickelt sein. Praktisch genügt vollständig ein Näherungsverfahren, bei dem zunächst die Abstände der Partikeln im Verhältnisse zur Wellenlänge im Äther, d. h. die Vektoren

$$\frac{\omega}{c}(\mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k),$$

vernachlässigt und die so gefundenen Lösungen dann verbessert werden; damit schreitet man über die gewöhnliche Dispersionstheorie um einen Schritt hinaus, und wir werden sehen, daß dadurch gerade die Erscheinungen der optischen Aktivität ihre theoretische Darstellung finden.

Hier fügen wir die Bemerkung ein, daß in dieser Annäherung auch elektrodynamische Koppelungskräfte, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten, unter die Form von Potentialkräften gebracht werden können. Das elektromagnetische Feld, das die gemäß den Formeln (7) schwingenden, geladenen Partikel selbst erzeugen, leitet sich aus einem Hertzschen Vektor[1]) $\mathfrak{Z}$ mit den Komponenten

$$(11) \qquad \mathfrak{Z}_x = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \xi_k \frac{e^{\frac{i\omega}{c}R_k}}{4\pi R_k} e^{-i\omega t} e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_k)}, \quad \ldots$$

ab nach den Formeln

$$(12) \qquad \begin{cases} \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \operatorname{rot} \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t}, \\ \mathfrak{E} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{Z} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}}{\partial t^2}. \end{cases}$$

Dabei ist

$$R_k^2 = (x - x_k)^2 + (y - y_k)^2 + (z - z_k)^2.$$

Will man nun die auf die $k$te Partikel wirkende Kraft berechnen, so hat man die $\mathfrak{Z}$ definierende Summe über alle Partikel, ausgenommen die $k$te, zu erstrecken; wir schreiben

$$(11') \qquad \mathfrak{Z}_x = \sum_k{}' \xi_k U_k e^{-i\omega t} e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_k)}, \quad \ldots$$

1) Vergl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, 3. Aufl. (B. G. Teubner, Leipzig, 1914), Formeln (48c), (48d), p. 55. Wir benutzen rationelle Einheiten.

wo

$$U_k = \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \cdot \frac{e^{-\frac{i\omega}{c} R_k}}{4\pi R_k}$$

gesetzt ist.

Bei Vernachlässigung von $\frac{\omega^2}{c^2}$ ist die auf die $k$te Partikel wirkende elektrodynamische Kraft gleich

$$\varepsilon_k \mathfrak{E} = \varepsilon_k \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{Z},$$

genommen an der Stelle der $k$ten Partikel; nach (11′) hat die $x$-Komponente dieses Vektors die Form

$$-\sqrt{m_k} \sum_{k'} (A_{kk'} \xi_{k'} + G_{kk'} \eta_{k'} + F^x_{kk'} \zeta_{k'}) e^{-i\omega t} e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \tau_{k'})},$$

wo

$$A_{kk'} = -\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \left(\frac{\partial^2 U_{k'}}{\partial x^2}\right)_k, \quad G_{kk'} = -\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \left(\frac{\partial^2 U_{k'}}{\partial x \partial y}\right)_k, \quad F^x_{kk'} = -\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \left(\frac{\partial^2 U_{k'}}{\partial x \partial z}\right)_k$$

gesetzt ist.

Diese Ausdrücke lassen sich aber in der Form (8) darstellen, wenn $U$ durch die Summe

$$U = \sum_k \sum_{k'} \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \frac{e^{-\frac{i\omega}{c} R_{kk'}}}{R_{kk'}}$$

definiert und

$$R^2_{kk'} = (x_k - x_{k'})^2 + (y_k - y_{k'})^2 + (z_k - z_{k'})^2$$

gesetzt wird; denn es ist z. B.

$$\left(\frac{\partial^2 R_{k'}}{\partial x^2}\right)_k = \frac{\partial^2 R_{kk'}}{\partial x^2_k} = -\frac{\partial^2 R_{kk'}}{\partial x_k \partial x_{k'}}.$$

Damit ist gezeigt, daß die Funktion $U$ formal die Rolle der potentiellen Energie spielt. Da ferner bis auf Glieder zweiter und höherer Ordnung in $\frac{\omega}{c}$

$$\frac{e^{-\frac{i\omega}{c} R_{kk'}}}{R_{kk'}} = \frac{1}{R_{kk'}} - \frac{i\omega}{c}$$

ist und das zweite Glied beim Differenzieren keinen Beitrag liefert, kann man in der hier gebrauchten Näherung

$$U = \sum_k \sum_{k'} \frac{\varepsilon_k \varepsilon_{k'}}{R_{kk'}} \tag{13}$$

setzen; d. h. die elektrodynamischen Wechselwirkungen sind für unsere Theorie nichts anderes als elektrostatische Koppelungen.

Wir gehen nun zur näherungsweisen Lösung der Schwingungsgleichungen (10) über und bezeichnen die Lösungen in erster Näherung mit $\xi_k^0\ \eta_k^0\ \zeta_k^0$; dann haben diese den Gleichungen

$$(14)\quad \begin{cases} \omega^2 \xi_k^0 - \sum_{k'} (A_{kk'} \xi_{k'}^0 + G_{kk'} \eta_{k'}^0 + F_{kk'}^* \zeta_{k'}^0) = - \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \mathfrak{R}_x \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

zu genügen. Die Korrektionen seien $\xi_k'\ \eta_k'\ \zeta_k'$; wir denken uns nun die Exponentialfunktionen bis auf Glieder zweiter Ordnung entwickelt,

$$e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k)} = 1 + \frac{i\omega}{c}(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k),$$

und erhalten dann für die Korrektionen die Gleichungen:

$$(15)\quad \begin{cases} \omega^2 \xi_k' - \sum_{k'} (A_{kk'} \xi_{k'}' + G_{kk'} \eta_{k'}' + F_{kk'}^* \zeta_{k'}') \\ \qquad = \frac{i\omega}{c} \sum_{k'} (A_{kk'} \xi_{k'}^0 + G_{kk'} \eta_{k'}^0 + F_{kk'}^* \zeta_{k'}^0)(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k). \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Dabei sind auf den rechten Seiten die Lösungen von (14) eingesetzt zu denken. Sind diese Gleichungen gelöst, so erhalten wir die gesuchten Lösungen von (10) bis auf Glieder 2. Ordnung in der Gestalt

$$\xi_k = \xi_k^0 + \xi_k', \quad \eta_k = \eta_k^0 + \eta_k', \quad \zeta_k = \zeta_k^0 + \zeta_k'.$$

Beide Gleichungssysteme (14) und (15) haben genau dieselbe Form. Um sie in übersichtlicher Weise aufzulösen, wollen wir von den zugehörigen *homogenen* Gleichungen der freien Schwingungen

$$(16)\quad \begin{cases} \omega^2 \xi_k - \sum_{k'} (A_{kk'} \xi_{k'} + G_{kk'} \eta_{k'} + F_{kk'}^* \zeta_{k'}) = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

ausgehen; durch die Lösung der letzteren läßt sich die der Gleichungen (14) und (15) in einfacher Weise gewinnen.

Damit die homogenen Gleichungen (16) eine nicht identisch verschwindende Lösung haben, muß die Determinante verschwinden. Das ist eine algebraische Gleichung $3s$-ten Grades

für $\omega^2$ von der Form einer sogenannten Säkulargleichung, deren Wurzeln bekanntlich sämtlich reell sind und mit

$$\omega_1^2, \omega_2^2, \ldots \omega_j^2, \ldots \omega_{3s}^2$$

bezeichnet werden mögen; von diesen können auch einige einander gleich sein. Setzt man $\omega^2$ gleich einer der Wurzeln, etwa $\omega_j^2$, so lassen sich die Gleichungen (16) auflösen; die bis auf einen konstanten Faktor bestimmte Lösung sei

$$(17) \qquad \xi_k = \alpha_{kj}, \quad \eta_k = \beta_{kj}, \quad \zeta_k = \gamma_{kj} \quad (k = 1, 2, \ldots s).$$

Den Faktor wählen wir so, daß die Bedingung

$$(18) \qquad \sum_{k=1}^{s} (\alpha_{kj}^2 + \beta_{kj}^2 + \gamma_{kj}^2) = 1$$

erfüllt ist; dann sind die Größen (17) bis auf ein gemeinsames Vorzeichen bestimmte, dimensionslose Zahlen. Das Vorzeichen denken wir uns beliebig, aber fest gewählt. Ferner sind bekanntlich die Orthogonalitätsbedingungen

$$(18') \qquad \sum_{k=1}^{s} (\alpha_{kj}\alpha_{kj'} + \beta_{kj}\beta_{kj'} + \gamma_{kj}\gamma_{kj'}) = 0, \quad j \neq j'$$

erfüllt.

Diese Relationen bedeuten, daß die Matrix

$$(17') \qquad \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} & \ldots & \alpha_{1,3s} \\ \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} & \ldots & \beta_{1,3s} \\ \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} & \gamma_{14} & \ldots & \gamma_{1,3s} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \alpha_{24} & \ldots & \alpha_{2,3s} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \gamma_{s1} & \gamma_{s2} & \gamma_{s3} & \gamma_{s4} & \ldots & \gamma_{s,3s} \end{vmatrix}$$

orthogonal ist; d. h. die Quadratsummen der Elemente einer Kolonne sind gleich Eins und die Summen der Produkte entsprechender Elemente zweier Kolonnen sind gleich Null. Dasselbe muß nun auch für die Zeilen gelten, d. h. man hat

$$(18'') \qquad \begin{cases} \sum_{j=1}^{3s} \alpha_{kj}^2 = 1, & \sum_{j=1}^{3s} \alpha_{kj}\alpha_{k'j} = 0, & \sum_{j=1}^{3s} \beta_{kj}\gamma_{k'j} = 0, \\ \sum_{j=1}^{3s} \beta_{kj}^2 = 1, & \sum_{j=1}^{3s} \beta_{kj}\beta_{k'j} = 0, & \sum_{j=1}^{3s} \gamma_{kj}\alpha_{k'j} = 0, \quad (k \neq k') \\ \sum_{j=1}^{3s} \gamma_{kj}^2 = 1, & \sum_{j=1}^{3s} \gamma_{kj}\gamma_{k'j} = 0, & \sum_{j=1}^{3s} \alpha_{kj}\beta_{k'j} = 0. \end{cases}$$

Jetzt behaupten wir, daß die Gleichungen (14) durch folgende Formeln gelöst werden:

$$(19)\quad \xi_k^0 = \sum_{j=1}^{3s} \frac{\alpha_{kj} K_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, \quad \eta_k^0 = \sum_{j=1}^{3s} \frac{\beta_{kj} K_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, \quad \zeta_k^0 = \sum_{j=1}^{3s} \frac{\gamma_{kj} K_j}{\omega_j^2 - \omega^2},$$

wo

$$(20)\qquad K_j = \sum_{k=1}^{s} \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} (\alpha_{kj} \mathfrak{R}_x + \beta_{kj} \mathfrak{R}_y + \gamma_{kj} \mathfrak{R}_z)$$

gesetzt ist.

Zum Beweise setzen wir die Ausdrücke (19) in die linke Seite von (14) ein und erhalten z. B. für die linke Seite der ersten Gleichung:

$$\omega^2 \sum_j \frac{\alpha_{kj} K_j}{\omega_j^2 - \omega^2} - \sum_{k'} \sum_j \frac{K_j}{\omega_j^2 - \omega^2} (A_{kk'} \alpha_{k'j} + G_{kk'} \beta_{k'j} + F^*_{kk'} \gamma_{k'j}).$$

Da nun $\alpha_{kj}\ \beta_{kj}\ \gamma_{kj}$ den homogenen Gleichungen (16) genügen, wenn darin $\omega^2 = \omega_j^2$ gesetzt wird, so ist

$$(16')\qquad \sum_{k'} (A_{kk'} \alpha_{k'j} + G_{kk'} \beta_{k'j} + F^*_{kk'} \gamma_{k'j}) = \omega_j^2 \alpha_{kj},$$

und unser Ausdruck wird gleich

$$\omega^2 \sum_j \frac{\alpha_{kj} K_j}{\omega_j^2 - \omega^2} - \sum_j \frac{\omega_j \alpha_{kj} K_j}{\omega_j^2 - \omega^2} = - \sum_j \alpha_{kj} K_j,$$

oder, mit Rücksicht auf die Bedeutung (20) von $K_j$, gleich

$$- \sum_{k'} \sum_j \alpha_{kj} \frac{\varepsilon_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} (\alpha_{k'j} \mathfrak{R}_x + \beta_{k'j} \mathfrak{R}_y + \gamma_{k'j} \mathfrak{R}_z).$$

Führt man hier zuerst die Summation nach $j$ aus und beachtet die Relationen (18''), so erhält man für die linke Seite der ersten Gleichung (14)

$$- \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}} \mathfrak{R}_x,$$

und Entsprechendes gilt für die beiden anderen Gleichungen (14). Also sind diese erfüllt.

Die Lösungen (19) haben wir nun auf den rechten Seiten von (15) einzusetzen:

$$(15')\quad \begin{cases} \omega^2 \xi_{k'} - \sum_{k'=1}^{s} (A_{kk'} \xi'_{k'} + G_{kk'} \eta'_{k'} + F^*_{kk'} \zeta'_{k'}) \\ \qquad = \frac{i\omega}{c} \sum_{j=1}^{3s} \frac{K_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{k'=1}^{s} (A_{kk'} \alpha_{k'j} + G_{kk'} \beta_{k'j} \\ \qquad\qquad + F^*_{kk'} \gamma_{k'j}) (\mathfrak{E}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k), \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots, \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Da nun die linken Seiten dieser Gleichungen genau mit denen von (14) übereinstimmen, so muß die Lösung wiederum die Form (19) haben, wobei nur

$$-\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}}\mathfrak{R}_x, \ldots\ldots$$

durch die rechten Seiten von (15′) zu ersetzen sind; also erhalten wir:

$$(21)\quad \xi_k' = \sum_{j=1}^{3s}\frac{\alpha_{kj}Q_j}{\omega_j^2-\omega^2}, \quad \eta_k' = \sum_{j=1}^{3s}\frac{\beta_{kj}Q_j}{\omega_j^2-\omega^2}, \quad \zeta_k' = \sum_{j=1}^{3s}\frac{\gamma_{kj}Q_j}{\omega_j^2-\omega^2},$$

wobei

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned} Q_j = -\frac{i\omega}{c}\sum_{k=1}^{s}\Big\{&\alpha_{kj}\sum_{j'=1}^{3s}\frac{K_{j'}}{\omega_{j'}^2-\omega^2}\sum_{k'=1}^{s}(A_{kk'}\alpha_{k'j'}+G_{kk'}\beta_{k'j'}\\ &+F^*_{kk'}\gamma_{k'j'})(\mathfrak{F},\mathfrak{r}_{k'}-\mathfrak{r}_k)\\ &+\beta_{kj}\sum_{j'=1}^{3s}\frac{K_{j'}}{\omega_{j'}^2-\omega^2}\sum_{k'=1}^{s}(G^*_{kk'}\alpha_{k'j'}+B_{kk'}\beta_{k'j'}\\ &+E_{kk'}\gamma_{k'j'})(\mathfrak{F},\mathfrak{r}_{k'}-\mathfrak{r}_k)\\ &+\gamma_{kj}\sum_{j'=1}^{3s}\frac{K_{j'}}{\omega_{j'}^2-\omega^2}\sum_{k'=1}^{s}(F_{kk'}\alpha_{k'j'}+E^*_{kk'}\beta_{k'j'}\\ &+C_{kk'}\gamma_{k'j'})(\mathfrak{F},\mathfrak{r}_{k'}-\mathfrak{r}_k)\Big\}_j \end{aligned}\right.$$

gesetzt ist.

Damit sind die Grundgleichungen (10) mit der hier angestrebten Genauigkeit gelöst. Die Lösung lautet:

$$(23)\qquad \xi_k = \xi_k^0 + \xi_k' = \sum_{j=1}^{3s}\alpha_{kj}\frac{K_j+Q_j}{\omega_j^2+\omega^2}, \quad \ldots\ldots$$

Um für die darin auftretenden Ausdrücke $K_j$ und $Q_j$ eine anschauliche Bedeutung zu gewinnen, formen wir sie um und führen einige neue Bezeichnungen ein.

Die Größen

$$(24)\quad \mathfrak{Q}_x^{(j)} = \sum_k\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}}\alpha_{kj}, \quad \mathfrak{Q}_y^{(j)} = \sum_k\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}}\beta_{kj}, \quad \mathfrak{Q}_z^{(j)} = \sum_k\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}}\gamma_{kj}$$

sind die Komponenten eines Vektors $\mathfrak{Q}^{(j)}$, den man als elektrisches Moment der Molekel bei der freien Schwingung $\omega_j$ bezeichnen kann. Dann kann man schreiben:

$$(20')\qquad K_j = (\mathfrak{Q}^{(j)}, \mathfrak{R}).$$

Jetzt fassen wir $Q_j$ ins Auge. Wir beachten wieder,

daß die $\alpha_{kj}, \beta_{kj}, \gamma_{kj}$ den homogenen Gleichungen (16) genügen, daß also die Identität (16′) und die ihr entsprechenden gelten. Indem wir nun in dem Faktor von $\mathfrak{r}_{k'}$ zuerst über $k$, in dem Faktor von $\mathfrak{r}_k$ zuerst über $k'$ summieren und (9) berücksichtigen, erhalten wir:

$$Q_j = \frac{i\omega}{c} \sum_{j'} \frac{K_{j'}(\omega_{j'}^2 - \omega_j^2)}{\omega_{j'}^2 - \omega^2} \sum_k (\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_k)\,(\alpha_{kj}\,\alpha_{kj'} + \beta_{kj}\,\beta_{kj'} + \gamma_{kj}\,\gamma_{kj'}) .$$

Hier fällt offenbar nicht nur das Glied $j' = j$ fort, sondern es verschwinden auch alle Glieder, für welche die Frequenz $j'$ gleich der Frequenz $j$ ist. Es bietet aber keinen Vorteil, diesen Umstand am Summenzeichen kenntlich zu machen.

Wir definieren nun den Vektor

$$\mathfrak{R}^{(jj')} = \sum_k \mathfrak{r}_k (\alpha_{kj}\,\alpha_{kj'} + \beta_{kj}\,\beta_{kj'} + \gamma_{kj}\,\gamma_{kj'}), \tag{25}$$

der wegen (18) die Dimension einer Länge hat. Zu jedem Paar von Eigenschwingungen gehört ein solcher Vektor und es ist

$$\mathfrak{R}^{(jj')} = \mathfrak{R}^{(j'j)} . \tag{25′}$$

Ferner ist für $j \neq j'$ der Vektor von der Wahl des Nullpunktes unabhängig; denn verschiebt man diesen um $\mathfrak{a}$, so daß alle $\mathfrak{r}_k$ in $\mathfrak{r}_k + \mathfrak{a}$ übergehen, so bleibt $\mathfrak{R}^{(jj')}$ wegen (18′) unverändert. Für $Q_j$ erhalten wir nun den Ausdruck

$$Q_j = \frac{i\omega}{c} \sum_{j'} \frac{K_{j'}(\omega_{j'}^2 - \omega_j^2)(\mathfrak{R}^{(jj')}, \mathfrak{s})}{\omega_{j'}^2 - \omega^2} , \tag{22′}$$

und damit für die Zusatzverrückung (21)

$$\xi'_k = \frac{i\omega}{c} \sum_j \sum_{j'} \alpha_{kj}\, K_{j'} (\mathfrak{R}^{(jj')}, \mathfrak{s}) \frac{\omega_{j'}^2 - \omega_j^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)(\omega_{j'}^2 - \omega^2)} .$$

Nun gilt die Identität

$$\frac{\omega_{j'}^2 - \omega_j^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)(\omega_{j'}^2 - \omega^2)} = \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_{j'}^2 - \omega^2} .$$

Daher wird

$$\xi'_k = \frac{i\omega}{c} \sum_j \sum_{j'} \frac{(\alpha_{kj} K_{j'} - \alpha_{kj'} K_j)(\mathfrak{R}^{(jj')}, \mathfrak{s})}{\omega_j^2 - \omega^2} . \tag{21′}$$

Wir bilden jetzt das elektrische Moment der Molekel unter der Wirkung der Lichtwelle, dessen Komponenten durch

$$\mathfrak{p}_x = \sum_k \varepsilon_k \xi_k , \quad \mathfrak{p}_y = \sum_k \varepsilon_k \eta_k , \quad \mathfrak{p}_z = \sum_k \varepsilon_k \zeta_k \tag{26}$$

definiert sind. Dieses besteht entsprechend unserem Näherungsverfahren aus zwei Teilen, von denen nach (19) der erste unter Benutzung von (24) und (20′)

$$\mathfrak{p}^0 = \sum_j \frac{\mathfrak{L}^{(j)} (\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{K})}{\omega_j^2 - \omega^2} \tag{27}$$

lautet, während der zweite nach (21′) den Ausdruck

$$\mathfrak{p}' = \frac{i\omega}{c} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{j'} \left\{ \mathfrak{L}^{(j)} (\mathfrak{L}^{(j')}, \mathfrak{K}) - \mathfrak{L}^{(j')} (\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{K}) \right\} (\mathfrak{R}^{(jj')}, \mathfrak{s}) \tag{28}$$

hat, oder, nach bekannten Regeln der Vektorrechnung,

$$\mathfrak{p}' = \frac{i\omega}{c} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{j'} \left[ \mathfrak{K}, [\mathfrak{L}^{(j)} \mathfrak{L}^{(j')}] \right] (\mathfrak{s}, \mathfrak{R}^{(jj')}) . \tag{28'}$$

Das gesamte Moment der Molekel ist also:

$$9) \quad \begin{cases} \mathfrak{p} = \mathfrak{p}^0 + \mathfrak{p}' = \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \\ \qquad \left\{ \mathfrak{L}^{(j)} (\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{K}) + \frac{i\omega}{c} \sum_{j'} \left[ \mathfrak{K}, [\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}] \right] (\mathfrak{s}, \mathfrak{R}^{(jj')}) \right\} . \end{cases}$$

Wir werden nun zeigen, daß die durch das Annäherungsverfahren gewonnenen Bestandteile des elektrischen Moments $\mathfrak{p}^0$ und $\mathfrak{p}'$ auch physikalisch ganz verschiedene Erscheinungen bedingen; $\mathfrak{p}^0$ ist nämlich maßgebend für die gewöhnliche Brechung bzw. Doppelbrechung, während $\mathfrak{p}'$ die Erscheinungen der optischen Aktivität, zirkulare Doppelbrechung und Drehung der Polarisationsebene, erzeugt. Man erkennt den verschiedenen Charakter beider Anteile auch daran, daß zu der vom Felde $\mathfrak{K}$ an der Molekel geleisteten Arbeit $(\mathfrak{p}, \mathfrak{K})$ nur der Vektor $\mathfrak{p}^0$ einen Anteil liefert; denn es ist offenbar

$$(\mathfrak{p}', \mathfrak{K}) = 0 . \tag{30}$$

### § 3. Das mittlere elektrische Moment der Volumeneinheit.

Aus dem Moment $\mathfrak{p}$ der einzelnen Molekel gewinnt man das Moment der Volumeneinheit durch Mittelbildung über alle Stellungen der Molekel unter Berücksichtigung des Verteilungsgesetzes (2) der Molekelachsen und Multiplikation mit der Anzahl $N$ der Molekel in der Volumeneinheit.

Bei dieser Mittelbildung sind die Vektoren $\mathfrak{L}^{(\nu)}$ und $\mathfrak{R}^{(\nu)}$ als fest mit der Molekel verbunden anzusehen, während die Vektoren $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{s}$ im Raume fest stehen.

Die Form des Ausdruckes (29) führt dazu, folgende Hilfsbetrachtung vorauszuschicken.

$\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ seien irgend zwei mit der Molekel fest verbundene Vektoren; gesucht sind die Mittelwerte der 9 Produkte je zweier Komponenten in dem im Raume festen Koordinatensystem $x, y, z$, dessen $z$-Achse in die ausgezeichnete Richtung fällt:

$$\begin{array}{lll} \overline{\mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_x} & \overline{\mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_y} & \overline{\mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_z} \\ \overline{\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_x} & \overline{\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_y} & \overline{\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_z} \\ \overline{\mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_x} & \overline{\mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_y} & \overline{\mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_z}. \end{array}$$

Bei jeder Drehung um die $z$-Achse müssen diese Mittelwerte ungeändert bleiben, da unser Verteilungsgesetz (2) rotatorische Symmetrie hat; eine solche Drehung um $\pi/2$ vertauscht $(x, y, z)$ mit $(y, -x, z)$, und eine Drehung um $\pi$ vertauscht $(x, y, z)$ mit $(-x, -y, z)$.

Daraus folgt:

$$(31) \quad \begin{cases} \overline{\mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_x} = \overline{\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_y}, \quad \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_y = -\overline{\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_x}, \\ \overline{\mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_z} = \overline{\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_z} = \overline{\mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_x} = \overline{\mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_y} = 0. \end{cases}$$

Gegeben sind alle Invarianten, die aus $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ und irgendwelchen anderen, in der Molekel festen Vektoren, insbesondere der Hauptachse $\mathfrak{a}$, gebildet werden können. Wir bezeichnen die Komponente eines Vektors $\mathfrak{A}$ auf $\mathfrak{a}$, $(\mathfrak{A}\,\mathfrak{a})$, auch mit $\mathfrak{A}_a$. Es genügt offenbar $\overline{\mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_z}$ und $\overline{\mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_y}$ zu berechnen; denn es ist

$$(32) \quad 2\,\overline{\mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_x} + \overline{\mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_z} = (\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$$

eine Invariante.

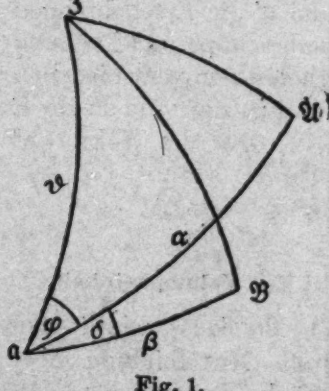


Fig. 1.

In nebenstehender, sphärischer Fig. 1 sind die Durchstoßungspunkte der Richtungen $z, \mathfrak{a}, \mathfrak{A}, \mathfrak{B}$ mit der Einheitskugel und die sie verbindenden größten Kreise gezeichnet.

Der Bogen $\mathfrak{a}\,z$ ist gleich dem Winkel $\vartheta$, der im Verteilungsgesetze vorkommt. Ferner seien die Bogen $\mathfrak{a}\,\mathfrak{A}$ mit $\alpha$, $\mathfrak{a}\,\mathfrak{B}$

mit $\beta$ bezeichnet, und die Winkel zwischen den größten Kreisen $\sphericalangle(z\,a\,\mathfrak{A})$ mit $\varphi$, $\sphericalangle(\mathfrak{A}\,a\,\mathfrak{B})$ mit $\delta$. Dann sind $\alpha$, $\beta$, $\delta$ gegebene Zahlen und es ist

$$\mathfrak{A}_z = |\mathfrak{A}| \,.\, (\cos\vartheta\cos\alpha + \sin\vartheta\sin\alpha\cos\varphi)\,,$$
$$\mathfrak{B}_z = |\mathfrak{B}| \,.\, (\cos\vartheta\cos\beta + \sin\vartheta\sin\beta\cos(\varphi+\delta))\,,$$

also

$$\mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z = |\mathfrak{A}|\,.\,|\mathfrak{B}|\,.\,(\cos\alpha\cos\beta\cos^2\vartheta + \sin\alpha\sin\beta\sin^2\vartheta\cos\varphi\cos(\varphi+\delta)$$
$$+\sin\alpha\cos\beta\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi + \cos\alpha\sin\beta\sin\vartheta\cos\vartheta\cos(\varphi+\delta))\,.$$

Hier sind alle Werte von $\varphi$ zwischen Null und $2\pi$ gleich wahrscheinlich, also

$$\overline{\cos\varphi} = \overline{\sin\varphi} = \overline{\cos\varphi\sin\varphi} = 0\,,\quad \overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{2}\,;$$

die Wahrscheinlichkeit von $\vartheta$ wird durch das Gesetz (2) bestimmt. Wir erhalten also durch Mittelbildung:

$$\overline{\mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z} = |\mathfrak{A}|\cdot|\mathfrak{B}|\cdot(\cos\alpha\cos\beta\,\overline{\cos^2\vartheta} + \tfrac{1}{2}\sin\alpha\sin\beta\cos\delta\,\overline{\sin^2\vartheta}),$$
$$= |\mathfrak{A}|\cdot|\mathfrak{B}|\cdot(\cos\alpha\cos\beta\,\overline{\cos^2\vartheta} - \tfrac{1}{2}\cos\alpha\cos\beta\,\overline{\sin^2\vartheta}$$
$$+\tfrac{1}{2}[\cos\alpha\cos\beta + \sin\alpha\sin\beta\cos\delta]\,\overline{\sin^2\vartheta}),$$
$$= \mathfrak{A}_a\mathfrak{B}_a(\overline{\cos^2\vartheta} - \tfrac{1}{2}\,\overline{\sin^2\vartheta}) + \tfrac{1}{2}(\mathfrak{A},\mathfrak{B})\,\overline{\sin^2\vartheta}\,,$$
$$= \mathfrak{A}_a\mathfrak{B}_a\frac{3\,\overline{\cos^2\vartheta}-1}{2} + \frac{1}{2}(\mathfrak{A},\mathfrak{B})(1-\overline{\cos^2\vartheta}).$$

$$(33)\quad \overline{\mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z} = \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B}) + \frac{3\,\overline{\cos^2\vartheta}-1}{2}\left(\mathfrak{A}_a\mathfrak{B}_a - \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B})\right).$$

Aus (32) folgt nun:

$$(33')\quad \overline{\mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_x} = \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B}) - \frac{1}{2}\,\frac{3\,\overline{\cos^2\vartheta}-1}{2}\left(\mathfrak{A}_a\mathfrak{B}_a - \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B})\right).$$

Ferner ist nach (31)

$$\overline{\mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_y} = \tfrac{1}{2}\overline{[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]_z}.$$

Bezeichnet man mit $\gamma$ den Winkel zwischen der Richtung $a$ und $[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]$, so ist offenbar (vgl. Fig. 2):

$$[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]_z = |[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]|$$
$$\cdot(\cos\vartheta\cos\gamma + \sin\vartheta\sin\gamma\cos\psi),$$

wo $\psi$ alle Werte zwischen Null und $2\pi$ gleich oft annimmt, wenn die Molekel alle möglichen Stellungen einnimmt.

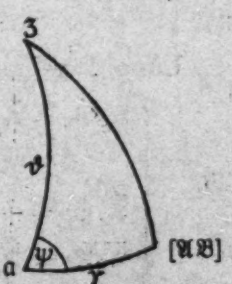


Fig. 2.

Daraus folgt:

$$\overline{[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]_z} = \overline{\cos\vartheta}\cdot|[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]|\cos\gamma = \overline{\cos\vartheta}\,[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]_a,$$

also

$$\overline{\mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_y} = \tfrac{1}{2}\,\overline{\cos\vartheta}\,[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]_a. \tag{33''}$$

Wir setzen nun

$$\frac{3\overline{\cos^2\vartheta}-1}{2} = f_1\ , \qquad \overline{\cos\vartheta} = f_2\ . \tag{34}$$

Diese Größen hängen von den die Anisotropie bestimmenden Umständen, insbesondere der Temperatur und äußeren Feldern, ab und haben folgende Eigenschaften:

Für isotrope Verteilung, wo $F$ konstant, und zwar nach (2') gleich $\frac{1}{2}$ ist, gilt

$$\overline{\cos\vartheta} = \frac{1}{2}\int_0^\pi \cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta = 0,$$

$$\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{1}{2}\int_0^\pi \cos^2\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{1}{3},$$

also

$$f_1 = 0\ , \qquad f_2 = 0\ .$$

Im Grenzfalle vollständiger Parallelrichtung ist $F=0$, außer in der unmittelbaren Umgebung von $\vartheta=0$; daraus folgt

$$\overline{\cos\vartheta} = 1\ , \qquad \overline{\cos^2\vartheta} = 1\ ,$$

also

$$f_1 = 1\ , \qquad f_2 = 1\ .$$

In allen Fällen von Verteilungen gilt:

$$0 \leqq f_1 \leqq 1\ , \qquad 0 \leqq f_2 \leqq 1\ . \tag{34'}$$

Unser Ergebnis lautet:

$$\begin{cases} \overline{\mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_x} = \overline{\mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_y} = \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B}) - \frac{1}{2}f_1\left(\mathfrak{A}_a\mathfrak{B}_a - \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B})\right), \\ \overline{\mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z} = \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B}) + f_1\left(\mathfrak{A}_a\mathfrak{B}_a - \frac{1}{3}(\mathfrak{A},\mathfrak{B})\right), \\ \overline{\mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_y} = -\overline{\mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_x} = \frac{1}{2}f_2[\mathfrak{A},\mathfrak{B}]_a, \\ \overline{\mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_z} = \overline{\mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_z} = \overline{\mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_x} = \overline{\mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_y} = 0. \end{cases} \tag{35}$$

Diese Hilfsformeln wenden wir nun auf die Mittelbildung des elektrischen Moments $\mathfrak{p}$ an, und zwar zunächst auf den Anteil $\mathfrak{p}^0$.

Nach (27) enthält in dem Ausdrucke für $\mathfrak{p}^0$ der Zähler jedes Summengliedes Produkte von je 2 Komponenten des Vektors $\mathfrak{L}^{(j)}$. Wir haben also hier die Formeln (35) auf den Fall zweier identischer Vektoren

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{L}^{(j)}, \qquad \mathfrak{B} = \mathfrak{L}^{(j)}$$

anzuwenden. Dann ergibt die einfache Ausrechnung für die Komponenten des Vektors $\mathfrak{P}^0 = N\overline{\mathfrak{p}^0}$:

$$\mathfrak{P}_x^{\,0} = h\,\mathfrak{K}_x, \quad \mathfrak{P}_y^{\,0} = h\,\mathfrak{K}_y, \quad \mathfrak{P}_z^{\,0} = h'\,\mathfrak{K}_z, \tag{36}$$

wobei folgende Bezeichnungen benutzt sind:

$$\begin{cases} h = \Phi - \frac{1}{2} f_1 (\Phi' - \Phi), \\ h' = \Phi + f_1 (\Phi' - \Phi), \end{cases} \tag{37}$$

und

$$\begin{cases} \Phi = \dfrac{N}{3} \sum_{j=1}^{3s}{}' \dfrac{\mathfrak{L}^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2}, \\ \Phi' = N \sum_{j=1}^{3s}{}' \dfrac{\mathfrak{L}_a^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2}. \end{cases} \tag{38}$$

In derselben Weise behandeln wir jetzt den Anteil $\mathfrak{p}'$ des Moments. Hier haben wir nach (28′) offenbar

$$\mathfrak{A} = [\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \qquad \mathfrak{B} = \mathfrak{R}^{(jj')}$$

zu wählen. Dann erhalten wir mit Hilfe von (35) für die Komponenten von $\mathfrak{P}' = N\overline{\mathfrak{p}'}$:

$$\begin{cases} \mathfrak{P}_x' = \quad i p' \mathfrak{s}_z \mathfrak{K}_y + i(q \mathfrak{s}_x - p \mathfrak{s}_y) \mathfrak{K}_z, \\ \mathfrak{P}_y' = -i p' \mathfrak{s}_z \mathfrak{K}_x + i(p \mathfrak{s}_x + q \mathfrak{s}_z) \mathfrak{K}_z, \\ \mathfrak{P}_z' = -i(q \mathfrak{s}_x - p \mathfrak{s}_y) \mathfrak{K}_x - i(p \mathfrak{s}_x + q \mathfrak{s}_y) \mathfrak{K}_y, \end{cases} \tag{39}$$

wobei folgende Bezeichnungen benutzt sind:

$$\begin{cases} p = \Psi - \frac{1}{2} f_1 (\Psi' - \Psi), \\ p' = \Psi + f_1 (\Psi' - \Psi), \\ q = f_2 X, \end{cases} \tag{40}$$

und

$$\begin{cases} \Psi = \dfrac{N}{3} \dfrac{\omega}{c} \sum_j \dfrac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{j'} \left( [\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')} \right), \\ \Psi' = N \dfrac{\omega}{c} \sum_j \dfrac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{j'} [\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}]_a \, \mathfrak{R}_a^{(jj')}, \\ X = \dfrac{N}{2} \dfrac{\omega}{c} \sum_j \dfrac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{j'} \left[ [\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')} \right]_a. \end{cases} \tag{41}$$

Das gesamte elektrische Moment der Volumeneinheit ergibt sich durch Addition der Ausdrücke (36) und (39):

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}^0 + \mathfrak{P}' \,. \tag{42}$$

Seine Komponenten stellen sich dar als lineare, achsensymmetrische Funktionen der Komponenten der Feldstärke $\mathfrak{E}$ mit Koeffizienten, die von dem zur Wellennormale parallelen Vektor $\mathfrak{s}$ und gewissen Parametern $h, h', p, p', q$ abhängen. Die letzteren sind Funktionen des Grades der Anisotropie und der Frequenz; und zwar setzen die Gleichungen (37) und (40) diese Abhängigkeiten in Evidenz, in dem $f_1$ und $f_2$ Größen sind, die im Falle der Isotropie verschwinden, im Falle vollständiger Parallelrichtung den Wert 1 annehmen und für jeden Grad der Anisotropie einen zwischen 0 und 1 liegenden Wert haben, während $\Phi, \Phi', \Psi, \Psi', X$ nach (38) und (41) Funktionen der Frequenz $\omega$ sind, die die Form der in der gewöhnlichen Dispersionstheorie auftretenden Frequenzfunktionen haben.

Wir wenden uns nun zur Diskussion der Eigenschaften dieser Parameter, um die dabei gewonnenen Ergebnisse nachher ohne neue Rechnungen auf das optische Verhalten verschiedener Substanzen anwenden zu können.

### § 4. Diskussion der Parameter.

Zur Abkürzung wollen wir setzen:

$$\varphi_j = \mathfrak{L}^{(j)2}, \qquad \varphi_j' = \mathfrak{L}_a^{(j)2} \tag{43}$$

und

$$\begin{cases} \psi_j = \sum_{j'} \left([\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')}\right) , \\ \psi'_j = \sum_{j'} [\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}]_a \cdot \mathfrak{R}_a^{(jj')} , \\ \chi_j = \sum_{j'} \left[[\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')}\right]_a . \end{cases} \tag{44}$$

Dann wird

$$\begin{cases} \Phi = \frac{N}{3} \sum_j \frac{\varphi_j}{\omega_j^2 - \omega^2} , \\ \Phi' = N \sum_j \frac{\varphi_j'}{\omega_j^2 - \omega^2} , \end{cases} \tag{38'}$$

und

$$(41') \qquad \begin{cases} \Psi = \frac{N}{3}\frac{\omega}{c}\sum_j \frac{\psi_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, \\ \Psi' = N\frac{\omega}{c}\sum_j \frac{\psi_j'}{\omega_j^2 - \omega^2}, \\ X = \frac{N}{3}\frac{\omega}{c}\sum_j \frac{\chi_j}{\omega_j^2 - \omega^2}. \end{cases}$$

Im Hinblick auf die später darzulegende physikalische Bedeutung wollen wir $\Phi$, $\Phi'$ als Parameter der Brechung, $\Psi$, $\Psi'$, X als Parameter der Aktivität bezeichnen.

Wir zeigen zunächst, daß sich die Summen über $j'$ in den Ausdrücken (44) ausführen lassen.

Es ist nämlich auf Grund der Definitionen (24) und (25)

$$\psi_j = \sum_{j'}([\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')}) = \sum_{j'}\sum_k\sum_{k'}\sum_{k''}\frac{\varepsilon_k \varepsilon_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}}$$
$$\{(\beta_{kj}\gamma_{k'j'} - \gamma_{kj}\beta_{k'j'})x_{k''} + (\gamma_{kj}\alpha_{k'j'} - \alpha_{kj}\gamma_{k'j'})y_{k''}$$
$$+ (\alpha_{kj}\beta_{k'j'} - \beta_{kj}\alpha_{k'j'})z_{k''}\}(\alpha_{k''j}\alpha_{k''j'} + \beta_{k''j}\beta_{k''j'}$$
$$+ \gamma_{k''j}\gamma_{k''j'}).$$

Auf Grund der Formeln (18'') folgt hieraus:

$$\psi_j = \sum_k\sum_{k'}\frac{\varepsilon_k \varepsilon_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\{(\beta_{kj}\gamma_{k'j} - \gamma_{kj}\beta_{k'j})x_{k'}$$
$$+ (\gamma_{kj}\alpha_{k'j} - \alpha_{kj}\gamma_{k'j})y_{k'} + (\alpha_{kj}\beta_{k'j} - \beta_{kj}\alpha_{k'j})z_{k'}\}.$$

Führt man nun den Vektor $\mathfrak{M}^{(j)}$ mit den Komponenten

$$(45) \qquad \begin{cases} \mathfrak{M}_x^{(j)} = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}}(\beta_{kj}z_k - \gamma_{kj}y_k), \\ \mathfrak{M}_y^{(j)} = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}}(\gamma_{kj}x_k - \alpha_{kj}z_k), \\ \mathfrak{M}_z^{(j)} = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{\sqrt{m_k}}(\alpha_{kj}y_k - \beta_{kj}x_k) \end{cases}$$

ein, der das „elektrische Drehmoment" bei einer freien Schwingung der Molekel darstellt, so ergibt sich[1]):

$$(46) \qquad \psi_j = \sum_{j'}([\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')}) = (\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{M}^{(j)}).$$

Eine andere Darstellung dieser Größe, die sich auf die Summen $\psi_j'$ und $\chi_j$ übertragen läßt, gewinnt man mit Hilfe des Vektors $\mathfrak{Q}_{kk'}^{(j)}$, dessen Komponenten

1) Diese Darstellung habe ich in einer früheren Arbeit (Physik. Zeitschr. 16. p. 251. 1915) verwendet.

$$(47)\qquad \begin{cases} (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)})_x = \beta_{kj}\gamma_{k'j} - \gamma_{kj}\beta_{k'j}\,, \\ (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)})_y = \gamma_{kj}\alpha_{k'j} - \alpha_{kj}\gamma_{k'j}\,, \\ (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)})_z = \alpha_{kj}\beta_{k'j} - \beta_{kj}\gamma_{k'j} \end{cases}$$

sind. Dann wird

$$(48)\qquad \begin{cases} \psi_j = \sum_{j'} ([\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')}) = \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)}, \mathfrak{r}_{k'}) \\ \qquad\qquad = \tfrac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k)\,. \end{cases}$$

Durch ganz analoge Rechnung erhält man:

$$(48')\qquad \begin{cases} \psi_j' = \sum_{j'} [\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}]_a \cdot \mathfrak{R}_a^{(jj')} = \tfrac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)}, \mathfrak{a}) \\ \qquad\qquad \cdot (\mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k, \mathfrak{a})\,, \\ \chi_j = \sum_{j'} \left[[\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}], \mathfrak{R}^{(jj')}\right]_a = \tfrac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \\ \qquad\qquad \cdot \left([\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k], \mathfrak{a}\right)\,. \end{cases}$$

Aus diesen Darstellungen lassen sich einige Eigenschaften der Größen $\psi_j, \psi_j', \chi_j$ herleiten, die für die Aufdeckung des Zusammenhanges der optischen Aktivität mit den Molekularkräften von Bedeutung sind. Hierzu gehen wir von den Gleichungen (16′), p. 190, aus, die wir nochmals hinschreiben:

$$(16')\qquad \begin{cases} \sum_h (A_{kh}\alpha_{hj} + G_{kh}\beta_{hj} + F_{kh}^*\gamma_{hj}) = \omega_j^2 \alpha_{kj}, \\ \sum_h (G_{kh}^*\alpha_{hj} + B_{kh}\beta_{hj} + E_{kh}\gamma_{hj}) = \omega_j^2 \beta_{kj}, \\ \sum_h (F_{kh}\alpha_{hj} + E_{kh}^*\beta_{hj} + C_{kh}\gamma_{hj}) = \omega_j^2 \gamma_{kj}\,. \end{cases}$$

Multipliziert man jede von diesen mit $\alpha_{k'j}$, $\beta_{k'j}$, $\gamma_{k'j}$ und summiert über $j$, so erhält man auf Grund der Orthogonalitätsbedingungen (18″), p. 189:

$$(49)\qquad \begin{cases} \sum_j \omega_j^2 \alpha_{kj}\alpha_{k'j} = A_{kk'}, \quad \sum_j \omega_j^2 \beta_{kj}\beta_{k'j} = B_{kk'}, \quad \sum_j \omega_j^2 \gamma_{kj}\gamma_{k'j} = C_{kk'}, \\ \sum_j \omega_j^2 \beta_{kj}\gamma_{k'j} = E_{kk'}, \quad \sum_j \omega_j^2 \gamma_{kj}\alpha_{k'j} = F_{kk'}, \quad \sum_j \omega_j^2 \alpha_{kj}\beta_{k'j} = G_{kk'}, \\ \sum_j \omega_j^2 \gamma_{kj}\beta_{k'j} = E_{kk'}^*, \quad \sum_j \omega_j^2 \alpha_{kj}\gamma_{k'j} = F_{kk'}^*, \quad \sum_j \omega_j^2 \beta_{kj}\alpha_{k'j} = G_{kk'}^*. \end{cases}$$

Multipliziert man die Gleichungen (16′) mit $\omega_j^2 \alpha_{k'j}$, $\omega_j^2 \beta_{k'j}$, $\omega_j^2 \gamma_{k'j}$ und summiert über $j$, so erhält man unter Benutzung

der eben abgeleiteten Relationen:

$$(50)\quad \begin{cases} \sum_j \omega_j^4 \alpha_{kj} \alpha_{\nu j} = \sum_h (A_{kh} A_{h\nu} + G_{kh} G^*_{h\nu} + F^*_{kh} F_{h\nu}), & \dots \\ \sum_j \omega_j^4 \beta_{kj} \gamma_{\nu j} = \sum_h (G^*_{kh} F^*_{h\nu} + B_{kh} E_{h\nu} + E_{kh} C_{h\nu}), & \cdot \\ \sum_j \omega_j^4 \gamma_{kj} \beta_{\nu j} = \sum_h (F_{kh} G_{h\nu} + E^*_{kh} B_{h\nu} + C_{kh} E^*_{h\nu}), & \cdot \end{cases}$$

Das allgemeine Bildungsgesetz der rechten Seiten ist folgendes: Man multipliziere die Matrix

$$(51)\quad M = \begin{vmatrix} A_{11} & G_{11} & F^*_{11} & A_{12} & G_{12} & F^*_{12} & \dots \\ G^*_{11} & B_{11} & E_{11} & G^*_{12} & B_{12} & E_{12} & \dots \\ F_{11} & E^*_{11} & C_{11} & F_{12} & E^*_{12} & C_{12} & \dots \\ A_{21} & G_{21} & F^*_{21} & A_{22} & G_{22} & F^*_{22} & \dots \\ G^*_{21} & B_{21} & E_{21} & G^*_{22} & B_{22} & E_{22} & \dots \\ F_{21} & E^*_{21} & C_{21} & F_{22} & E^*_{22} & C_{22} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

mit sich selbst nach der Regel der Determinantenmultiplikation, nämlich Zeilen der ersten Matrix mal Kolonnen der zweiten. Dadurch entsteht eine neue Matrix, die Iterierte von $M$,

$$(52)\quad \overline{M} = M \cdot M = \begin{vmatrix} \overline{A_{11}} & \overline{G_{11}} & \overline{F^*_{11}} & \overline{A_{12}} & \dots \\ \overline{G^*_{11}} & \overline{B_{11}} & \overline{E_{11}} & \overline{G^*_{12}} & \dots \\ \overline{F_{11}} & \overline{E^*_{11}} & \overline{C_{11}} & \overline{F_{12}} & \dots \\ \overline{A_{21}} & \overline{G_{21}} & \overline{F^*_{21}} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix},$$

deren Elemente durch die Summen

$$(52')\quad \begin{cases} \overline{A_{k\nu}} = \sum_h (A_{kh} A_{h\nu} + G_{kh} G^*_{h\nu} + F^*_{kh} F_{h\nu}), & \dots \\ \overline{E_{k\nu}} = \sum_h (G^*_{kh} F^*_{h\nu} + B_{kh} E_{h\nu} + E_{kh} C_{h\nu}), & \dots \\ \overline{E^*_{k\nu}} = \sum_h (F_{kh} G_{h\nu} + E^*_{kh} B_{h\nu} + C_{kh} E^*_{h\nu}), & \dots \end{cases}$$

definiert sind. Diese Größen haben offenbar die Eigenschaften

$$(53)\quad \begin{cases} \overline{A_{\nu k}} = \overline{A_{k\nu}}, \quad \overline{B_{\nu k}} = \overline{B_{k\nu}}, \quad \overline{C_{\nu k}} = \overline{C_{k\nu}}, \\ \overline{E_{\nu k}} = \overline{E^*_{k\nu}}, \quad \overline{F_{\nu k}} = \overline{F^*_{k\nu}}, \quad \overline{G_{\nu k}} = \overline{G^*_{k\nu}}, \end{cases}$$

entsprechend den Formeln (9), p. 185.

Wir erhalten also:

$$(50') \quad \begin{cases} \sum_j \omega_j^4 \alpha_{kj} \alpha_{k'j} = \overline{A_{kk'}}, \ \cdots \\ \sum_j \omega_j^4 \beta_{kj} \gamma_{k'j} = \overline{E_{kk'}}, \ \cdots \\ \sum_j \omega_j^4 \gamma_{kj} \beta_{k'j} = \overline{E^*_{kk'}}, \ \cdots \end{cases}$$

In dieser Weise können wir weitergehen. Wir multiplizieren jede der Gleichungen (16') mit $\omega_j^4 \alpha_{k'j}$, $\omega_j^4 \beta_{k'j}$, $\omega_j^4 \gamma_{k'j}$ und summieren über $j$; dann ergibt sich in ähnlicher Weise:

$$(54) \quad \begin{cases} \sum_j \omega_j^6 \alpha_{kj} \alpha_{k'j} = \overline{\overline{A_{kk'}}}, \ \cdots \\ \sum_j \omega_j^6 \beta_{kj} \gamma_{k'j} = \overline{\overline{E_{kk'}}}, \ \cdots \\ \sum_j \omega_j^6 \gamma_{kj} \beta_{k'j} = \overline{\overline{E^*_{kk'}}}, \ \cdots \end{cases}$$

wo die rechten Seiten die Elemente des Matrizenproduktes

$$\overline{\overline{M}} = M \cdot \overline{\overline{M}} = \overline{\overline{M}} \cdot M = M \cdot M \cdot M = M^3$$

sind, das die zweite Iterierte von $M$ genannt wird. Diese Elemente erfüllen wieder die zu (9) bzw. (53) analogen Relationen.

Dieses Verfahren läßt sich fortsetzen. Allgemein sind die Summen

$$\sum \omega_j^{2n} \alpha_{kj} \alpha_{k'j}, \ \cdots \ \sum_j \omega_j^{2n} \beta_{kj} \gamma_{k'j}, \ \cdots \ \sum_j \omega_j^{2n} \gamma_{kj} \beta_{k'j}, \ \cdots$$

die Elemente der durch $(n-1)$malige Iteration entstehenden Matrix $M^n$.

Wir wenden unser Ergebnis auf die Formeln (47) an und erhalten zunächst auf Grund von (18), p. 189:

$$\sum_j (\mathfrak{D}^{(j)}_{kk'})_x = 0, \quad \sum_j (\mathfrak{D}^{(j)}_{kk'})_y = 0, \quad \sum_j (\mathfrak{D}^{(j)}_{kk'})_z = 0,$$

ferner auf Grund von (49):

$$\begin{cases} \sum_j \omega_j^2 (\mathfrak{D}^{(j)}_{kk'})_x = E_{kk'} - E^*_{kk'}, \\ \sum_j \omega_j^2 (\mathfrak{D}^{(j)}_{kk'})_y = F_{kk'} - F^*_{kk'}, \\ \sum_j \omega_j^2 (\mathfrak{D}^{(j)}_{kk'})_z = G_{kk'} - G^*_{kk'}, \end{cases}$$

ebenso auf Grund von (50'), (54) usw.:

$$\sum_j \omega_j^4 (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)})_x = \overline{E_{kk'}} - \overline{E_{kk'}^*}, \ \ldots$$

$$\sum_j \omega_j^6 (\mathfrak{D}_{kk'}^{(j)})_x = \overline{\overline{E_{kk'}}} - \overline{\overline{E_{kk'}^*}}, \ \ldots$$

. . . . . .

. . . . . .

Hieraus liest man ab, daß die rechten Seiten als Vektorkomponenten angesehen werden können.

Wir setzen

$$(55)\quad \begin{cases} \mathfrak{G}_{kk'}^{(0)} = 0, \\ (\mathfrak{G}_{kk'}^{(1)})_x = E_{kk'} - E_{kk'}^*, (\mathfrak{G}_{kk'}^{(1)})_y = F_{kk'} - F_{kk'}^*, (\mathfrak{G}_{kk'}^{(1)})_z = G_{kk'} - G_{kk'}^*, \\ (\mathfrak{G}_{kk'}^{(2)})_x = \overline{E_{kk'}} - \overline{E_{kk'}^*}, \ \ldots \\ (\mathfrak{G}_{kk'}^{(3)})_x = \overline{\overline{E_{kk'}}} - \overline{\overline{E_{kk'}^*}}, \ \ldots \\ \ldots \end{cases}$$

Dann gilt allgemein:

$$(56)\qquad \sum_j \omega_j^{2n} \mathfrak{D}_{kk'}^{(j)} = \mathfrak{G}_{kk'}^{(n)}.$$

Daraus folgen entsprechende Gleichungen für die optischen Parameter; nach (48) und (48′) findet man:

$$(57)\qquad \sum_j \omega_j^{2n} \psi_j = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} (\mathfrak{G}_{kk'}^{(n)}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k),$$

$$(58)\qquad \sum_j \omega_j^{2n} \psi_j' = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} (\mathfrak{G}_{kk'}^{(n)}, \mathfrak{a}) \cdot (\mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k, \mathfrak{a}),$$

$$(59)\qquad \sum_j \omega_j^{2n} \chi_j = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} ([\mathfrak{G}_{kk'}^{(n)}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k], \mathfrak{a}).$$

Diese Formeln sind nützlich für allgemeine Schlüsse über den Zusammenhang der Parameter der Aktivität mit den Bindungen und Koppelungen der Partikel sowie für ihre praktische Berechnung bei einem bestimmten Molekelmodell.[1]) Um das zu erläutern, wollen wir etwa annehmen, daß die rechten Seiten der Gleichungen (57) sämtlich verschwinden, so daß diese lauten:

$$(60)\quad \begin{cases} \psi_1 + \psi_2 + \ldots + \psi_{3s} = 0, \\ \omega_1^2 \psi_1 + \omega_2^2 \psi_2 + \ldots + \omega_{3s}^2 \psi_{3s} = 0, \\ \omega_1^4 \psi_1 + \omega_2^4 \psi_2 + \ldots + \omega_{3s}^4 \psi_{3s} = 0, \\ \ldots \end{cases}$$

1) Eine ausführliche Beantwortung dieser Fragen hat Dr. A. Landé übernommen und wird sie a. a. O. veröffentlichen.

Machen wir nun zunächst die Voraussetzung, daß alle $3s$ Eigenfrequenzen $\omega_j$ voneinander verschieden sind. Sodann betrachten wir die ersten $3s$ der Gleichungen (60); ihre Determinante

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \omega_1^2 & \omega_2^2 & \dots & \omega_{3s}^2 \\ \omega_1^4 & \omega_2^4 & \dots & \omega_{3s}^4 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \omega_1^{6(s-1)} & \omega_2^{6(s-1)} & \dots & \omega_{3s}^{6(s-1)} \end{vmatrix}$$

ist bekanntlich [1]) gleich dem Differenzenprodukt [2])

$$(\omega_1^2 - \omega_2^2)(\omega_1^2 - \omega_3^2) \dots (\omega_1^2 - \omega_{3s}^2)$$
$$(\omega_2^2 - \omega_3^2) \dots (\omega_2^2 - \omega_{3s}^2)$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$(\omega_{3s-1}^2 - \omega_{3s}^2),$$

also infolge unserer Annahme von Null verschieden. Daraus folgt, daß sämtliche $\psi_j = 0$ sind. Mithin verschwindet nach (41′) $\Psi$. Jetzt wollen wir annehmen, daß zwei Eigenfrequenzen gleich sind, etwa $\omega_1 = \omega_2$, während alle übrigen voneinander verschieden sind. Dann fassen wir die ersten $(3s-1)$ Gleichungen (60) ins Auge und können darin als Unbekannte

$$\psi_1 + \psi_2, \quad \psi_3, \quad \psi_4 \dots \psi_{3s}$$

ansehen. Die Determinante ist wieder das Differenzenprodukt der Quadrate der voneinander verschiedenen Eigenfrequenzen $\omega_1^2, \omega_3^2, \dots \omega_{3s}^2$, also von Null verschieden.

Daraus folgt, daß

$$\psi_1 + \psi_2 = 0, \quad \psi_3 = 0, \quad \dots \quad \psi_{3s} = 0$$

sind. Da nun wegen $\omega_1 = \omega_2$

---

1) Die Determinante wird als Vandermondesche oder Cauchysche bezeichnet. Vgl. etwa E. Pascal: Die Determinanten, Deutsche Ausg. von H. Leitzmann (Leipzig, B. G. Teubner, 1900), § 33, p. 128.

2) Daß das Differenzenprodukt molekularer Konstanten bei der Drehung eine Rolle spielen muß, hat schon Guye (Compt. rend. 110. p. 744. 1890) bemerkt; doch ist sein Ansatz, der sich auf die Massen der Atome bezieht, ganz willkürlich und hat sich auch praktisch nicht bewährt. (Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. [Stuttgart, F. Enke, 1907], II. Buch, V. Kap., p. 338.)

$$\Psi = \frac{N}{3}\,\frac{\omega}{c}\left(\frac{\psi_1 + \psi_2}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{\psi_3}{\omega_3^2 - \omega^2} + \cdots \frac{\psi_{3s}}{\omega_{3s}^2 - \omega^2}\right)$$

ist, so ergibt sich wiederum $\Psi = 0$.

Der entsprechende Schluß gilt offenbar, wenn beliebig viele Eigenfrequenzen einander gleich sind.

Die Voraussetzung, daß die rechten Seiten von (56) sämtlich verschwinden, ist z. B. erfüllt, wenn alle Partikel quasielastisch und isotrop an Gleichgewichtslagen gebunden und durch Zentralkräfte gekoppelt wind, welche als klein gegen die Bindungen angesehen werden können. Man kann dann zeigen[1]), daß bei Vernachlässigung der Quadrate der Koppelungen sämtliche Größen

$$(\mathfrak{G}_{kk'}^{(n)},\ \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k) = 0$$

sind. In diesem Falle ist also mit der angegebenen Näherung $\Psi = 0$.

Wir gehen nun dazu über, einfache Sätze über die Parameter der Brechung und der Aktivität zusammenzustellen, die sich unmittelbar aus ihrem Aufbau ergeben. Zunächst liest man aus den Formeln (43) und (44), p. 198, den Satz ab:

*I. Es sind immer alle* $\varphi_j \geqq 0$, $\varphi_j' \geqq 0$, *während*

$$\psi_j,\ \psi_j',\ \chi_j \gtreqless 0$$

*sein können.*

Daraus folgt:

*II. Wenn* $\omega$ *wächst, ohne dabei eine Eigenfrequenz* $\omega_j$ *zu passieren, so wachsen* $\Phi$ *und* $\Phi'$, *während* $\Psi$, $\Psi'$, $X$ *sowohl wachsen als abnehmen können.*

Wenn $\varphi_j = 0$ ist, muß $\mathfrak{L}^{(j)} = 0$ sein; dann verschwinden aber auch $\varphi_j'$, $\psi_j$, $\psi_j'$, $\chi_j$. Also gilt der Satz:

*III. Hat eine Eigenfrequenz* $\omega_j$ *keinen Einfluß auf* $\Phi$, *so hat sie auch keinen Einfluß auf* $\Phi'$, $\Psi$, $\Psi'$, $X$.

Wir betrachten jetzt den Fall, daß die Verschiebung einer einzelnen Partikel in einer bestimmten Richtung mit den Verrückungen dieser Partikel in anderen Richtungen und den Verrückungen der übrigen Partikel nicht gekoppelt sei. Wir sprechen dann von einem „ungekoppelten Freiheitsgrade". Die Nummer der Partikel sei $h$. Wir können die

1) Allgemeinere Sätze dieser Art, die die Bedeutung des Tetraeders in der Theorie der optischen Aktivität beleuchten, werden in der genannten Abhandlung von Hrn. Dr. A. Landé veröffentlicht werden.

Lage des Koordinatensystems so wählen, daß die $x$-Achse in die Richtung des ungekoppelten Freiheitsgrades fällt.

Dann sind in den Schwingungsgleichungen (16), p. 188, die Koeffizienten $A_{kh}$, $E_{kh}$, ... sämtlich Null außer $A_{hh}$. Folglich gibt es eine Lösung

$$\xi_h \neq 0, \text{ alle übrigen } \xi_k, \eta_k, \zeta_k = 0 ,$$

während für alle übrigen Lösungen $\xi_h = 0$ ist. Diese ausgezeichnete Lösung habe den Index $i$. Das können wir auch so aussprechen, daß in der Matrix (17′) alle Elemente der $h$ten $x$-Zeile $a_{hj}$ und alle Elemente der $i$ten Kolonne $a_{ki}\ \beta_{ki}\ \gamma_{ki}$ gleich Null sind, außer dem gemeinsamen Elemente $a_{hi}$, das nach (18) den Wert Eins hat. Nach (24), p. 191, ist daher

$$\mathfrak{L}_x^{(i)} = \frac{\varepsilon_h}{\sqrt{m_h}}, \quad \mathfrak{L}_y^{(i)} = 0, \quad \mathfrak{L}_z^{(i)} = 0 ,$$

also nach (42)

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon_h^2}{m_h}, \quad \varphi_i' = \frac{\varepsilon_h^2}{m_h} \cos^2 \delta_i$$

wo $\delta_i$ der Winkel zwischen der Richtung des ungekoppelten Freiheitsgrades und der Molekularachse $\mathfrak{a}$ ist. Die Summen (18′) sind offenbar gliedweise Null:

$$a_{ki}\, a_{kj} + \beta_{ki}\, \beta_{kj} + \gamma_{ki}\, \gamma_{kj} = 0 \quad (j \neq i) .$$

Daraus folgt nach (25), p. 192, daß die Vektoren

$$\mathfrak{R}^{(ij)} = 0 \quad (j \neq i)$$

sind; folglich verschwinden $\psi_i$, $\psi_i'$, $\chi_i$.

*IV. Ist die Bewegung der $h$ten Partikel in einer Richtung, die mit der Molekelachse den Winkel $\delta_i$ bildet, mit den übrigen Freiheitsgraden ungekoppelt, so gehört dazu eine Eigenfrequenz $\omega_i$, für die*

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon_h^2}{m_h}, \quad \varphi_i' = \frac{\varepsilon_h^2}{m_h} \cos^2 \delta_i, \quad \psi_i = \psi_i' = \chi_i = 0$$

*ist. Ein ungekoppelter Freiheitsgrad liefert also keinen Beitrag zu $\Psi$, $\Psi'$, $X$.*

Wenn eine Partikel mit den anderen gar nicht gekoppelt und isotrop gebunden ist, so haben wir drei ungekoppelte Freiheitsgrade, von denen etwa einer parallel zur Molekelachse, die anderen senkrecht darauf angenommen werden können; für den ersten ist $\cos \delta_1 = 1$, für die anderen $\cos \delta_2 = 0$, $\cos \delta_3 = 0$. Da die drei Freiheitsgrade dieselbe Frequenz $\omega_i$ haben, erhalten wir den Satz:

*V. Eine ungekoppelte, isotrop gebundene Partikel liefert zu $\Phi$ und $\Phi'$ den aus der Dispersionstheorie bekannten Beitrag:*

$$N\frac{\varepsilon_k^2}{m_k}\cdot\frac{1}{\omega_i^2-\omega^2},$$

*während die Beiträge zu $\Psi$, $\Psi'$, X verschwinden.*

Sind sämtliche Partikel der Molekel ungekoppelt, so wird offenbar $\Phi' = \Phi$, also nach (37), p. 197, $h = h' = \Phi$.

*VI. Sind die Partikel der Molekel ohne Koppelungen isotrop gebundene, so ist*

$$h = h', \quad p = p' = q = 0;$$

*die Substanz verhält sich optisch isotrop und inaktiv auch bei anisotroper Verteilung.*

Wir fassen jetzt die Symmetrieverhältnisse ins Auge:

Bekanntlich spielen in der organischen Chemie solche Isomerien eine große Rolle, bei denen die Substanz in zwei Arten auftritt, die zwar sonst in jeder Hinsicht chemisch und physikalisch identisch sind, aber die Polarisationsebene des Lichtes in entgegengesetztem Sinne drehen. Man erklärt dies durch die Existenz zweier Sorten von Molekeln, die spiegelbildlich gleich sind.

Demgemäß denken wir uns zu einer beliebig gegebenen Molekel eine zweite konstruiert, die zu ihr hinsichtlich aller optisch wirksamen Eigenschaften, geometrische Konfiguration, Massen, Ladungen und Kräfte, symmetrisch ist. Wir können uns nun die beiden Molekeln so gelegen denken, daß die $x\,y$-Ebene Symmetrieebene ist. Dann entsteht jeder auf die zweite Molekel bezogene, polare Vektor aus dem entsprechenden der ersten Molekel durch Umkehrung der $z$-Komponente.

Nun sind offenbar die freien Schwingungsamplituden der Partikel $\alpha_{kj}\ \beta_{kj}\ \gamma_{kj}$ polare Vektoren, ebenso die $\mathfrak{r}_k$, folglich auch nach (24) und (25) die $\mathfrak{L}^{(j)}$ und $\mathfrak{R}^{(jj')}$.

Nach (42) bleiben also $\varphi_j$ und $\varphi_j'$ bei der Spiegelung unverändert. Ferner kehren sich die $x$- und $y$-Komponenten des Vektorprodukts $[\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{L}^{(j')}]$ um. Daraus folgt zunächst, daß von den Größen (43) $\psi_j = 0$ ist. Wenn auch die Achse $a$ der Molekel, die für die Verteilung der Molekelrichtungen im Raume maßgebend ist, bei der gespiegelten Molekel die symmetrische Lage hat, so ergibt sich weiter, daß $\psi_j'$ sich umkehrt und $\chi_j$ ungeändert bleibt. Daher gilt der Satz:

*VII. Existiert eine Molekel in zwei vollständig spiegelbildlichen Formen, so haben für diese $\Phi$, $\Phi'$ und $X$ dieselben, $\Psi$ und $\Psi'$ entgegengesetzte Werte.*

Wenn nun eine Molekel eine Symmetrieebene oder ein Symmetriezentrum oder eine Drehspiegelachse besitzt, so geht sie durch eine Spiegelung verbunden mit einer Drehung in sich selbst über. Daraus folgt, daß dann $\Psi$ und $\Psi'$ verschwinden. Es ist aber hieran noch eine Bemerkung zu knüpfen.

Der Schluß, daß $\Psi' = 0$ ist, gilt nämlich offenbar nur, wenn die Achse $\mathfrak{a}$ die ihr bei vollständiger Symmetrie zukommende Lage in der Symmetrieebene selbst hat. Es ist aber physikalisch vorstellbar, daß zwar die optisch wirksamen Partikel Symmetrieelemente haben, aber die Achse $\mathfrak{a}$ mit diesem schwingungsfähigen System nichts zu tun und eine beliebige Lage dazu hat. Dann ist im allgemeinen $\Psi'$ nicht Null. Man sieht aber leicht aus (48), daß $\Psi'$ und $X$ gleich Null werden, wenn die Achse $\mathfrak{a}$ auf der Symmetrieebene senkrecht steht.

*VIII. Hat eine Molekel eine Symmetrieebene oder ein Symmetriezentrum oder eine Drehspiegelachse, so sind $\Psi = 0$, $\Psi' = 0$. Betrifft die Symmetrie nur die schwingungsfähigen Partikel, hat aber die Achse $\mathfrak{a}$ keine Beziehung zu den Symmetrieelementen, so ist $\Psi'$ im allgemeinen von Null verschieden; steht insbesonder $\mathfrak{a}$ senkrecht auf der Symmetrieebene, so sind $\Psi' = 0$, $X = 0$.*

Zum Schlusse betrachten wir das Verhalten der Parameter $h$, $h'$, $p$, $p'$, $q$ bei den denkbaren Spezialfällen der molekularen Ordnung. Der einfachste Fall ist der der Isotropie; dann ist

$$f_1 = 0\,, \quad f_2 = 0\,;$$

also gilt der Satz:

*IX. Bei isotroper Verteilung der Molekelachsen ist*

$$h = h' = \Phi\,, \quad p = p' = \Psi\,, \quad q = 0\,.$$

Im entgegengesetzten Falle vollständiger Parallelrichtung (Sättigung) ist $f_1 = 1$, $f_2 = 1$; also ergibt sich der Satz:

*X. Bei vollständiger Parallelstellung der Molekelachsen ist*

$$h = \tfrac{1}{2}(3\Phi - \Phi')\,, \quad p = \tfrac{1}{2}(3\Psi - \Psi')\,, \quad q = X$$
$$h' = \Phi'\,, \qquad p' = \Psi'\,.$$

Existiert in diesem Falle eine Symmetrieebene, die auf der Hauptachse der Molekel senkrecht steht, so zerfallen

die Eigenschwingungen in solche, die zur Symmetrieebene parallel schwingen *(i)*, und solche, die auf ihr senkrecht stehen *(j)*; dann gilt

$$\Phi = \frac{N}{8}\left\{\sum_i \frac{\mathfrak{L}_x^{(i)2} + \mathfrak{L}_y^{(i)2}}{\omega_i^2 - \omega^2} + \sum_j \frac{\mathfrak{L}_z^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2}\right\},$$

$$\Phi' = N\sum_j \frac{\mathfrak{L}_z^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2},$$

während $\Psi = \Psi' = X = 0$ sind. Daraus erkennt man:

*XI. Hat die Molekel eine auf ihrer Hauptachse senkrechte Symmetrieebene, so ist bei vollständiger Parallelstellung der Achsen*

$$h = \frac{N}{2}\sum_i \frac{\mathfrak{L}_x^{(i)2} + \mathfrak{L}_y^{(i)2}}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad p = 0, \quad q = 0,$$

$$h' = N\sum_j \frac{\mathfrak{L}_z^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2}, \qquad p' = 0;$$

*die Parameter $h$, $h'$ hängen also jeder von anderen Eigenschwingungen ab, $h$ von den transversalen, $h'$ von den longitudinalen.*

Da die Verteilung mit sinkender Temperatur von der isotropen zur gesättigten übergeht, folgt daraus:

*XII. Bei einer Molekel mit auf der Hauptachse senkrechter Symmetrieebene sondert sich mit sinkender Temperatur der Einfluß der transversalen und longitudinalen Eigenfrequenzen auf die Parameter $h$ und $h'$ allmählich bis zur vollständigen Trennung.*

Unter den zwischen den behandelten Grenzfällen liegenden anisotropen Verteilungen sind die ausgezeichnet, bei denen eine Symmetrieebene der Verteilung existiert. Dann ist offenbar $f_2 = 0$, also $q = 0$.

*XIII. Ist die Verteilung der Molekelachsen symmetrisch, so ist $q = 0$.*

Dieser Fall kann übrigens auch bei Molekeln ohne Symmetrieebene eintreten, und umgekehrt kann die Verteilung symmetrischer Molekeln unsymmetrisch sein; denn die statistische Verteilung wird im allgemeinen durch andere Eigenschaften der Molekel bedingt werden, als das Mitschwingen der Molekelteile unter der Wirkung einer Lichtwelle. Ob aber die Symmetrie der einzelnen Molekel oder der Verteilung zukommt, in beiden Fällen ist $q = 0$.

Für den allgemeinen Fall der polaren Verteilung lesen wir aus (37) und (40), p. 197, den Satz ab:

*XIV. Die Verbindungen*

$$2h + h' = 3\Phi,$$
$$2p + p' = 3\Psi$$

*sind von dem Verteilungsgesetze, also von der Temperatur, von äußeren Feldern u. s. w., unabhängig.*

### § 5. Die Gesetze der Lichtfortpflanzung.

Um die Gesetze der Lichtfortpflanzung zu finden, haben wir die Maxwellschen Gleichungen heranzuziehen. Dabei bedienen wir uns der gebräuchlichen Näherungsmethode, die die durch molekulare Betrachtung gefundene Beziehung zwischen elektrischem Moment und Feldstärke mit den aus Kontinuumsvorstellungen abgeleiteten elektromagnetischen Gesetzen verknüpft.

Zuerst haben wir zu beachten, daß das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ der Lichtwelle, welches als Mittelwert aller molekularen Felder anzusehen ist, nicht mit dem auf eine Molekel wirkenden Felde $\mathfrak{R}$ übereinstimmt, sobald die Dichte der Substanz beträchtlich ist; vielmehr ist letzteres Feld $\mathfrak{R}$ durch die Wirkung der Umgebung verstärkt. Für isotrope Körper und reguläre Kristalle wird bewiesen[1]), daß die Verstärkung gerade den dritten Teil des in der Umgebung bestehenden Moments $\mathfrak{P}$ beträgt. Obwohl es nicht ohne weiteres berechtigt ist, dies auf den Fall der Anisotropie zu übertragen, wollen wir doch in Ermangelung einer vollständigen Theorie mit dem Ansatze

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{E} + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P} \tag{61}$$

rechnen.

In den Maxwellschen Gleichungen werden die Vektoren der elektrischen Verschiebung

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P} \tag{62}$$

und der magnetischen Erregung $\mathfrak{H}$ mit der elektrischen und der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ verknüpft; dabei kann

1) Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 2. Bd., 3. Aufl. (Leipzig, B. G. Teubner, 1914), § 29, p. 249, und M. Born, Dynamik der Kristallgitter (Leipzig, B. G. Teubner, 1915), § 31, p. 106. Bei Abraham ist $\mathfrak{P}$ mit dem Faktor $4\pi$ versehen, weil dieser elektrostatische Einheiten benutzt, während wir sogenannte rationelle Einheiten gebrauchen.

man für die schnellen Lichtschwingungen $\mathfrak{B}$ mit $\mathfrak{H}$ identifizieren. Dann lauten sie

$$(63) \qquad \operatorname{rot} \mathfrak{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = 0 .$$

Für eine Lichtwelle, bei der alle Vektoren der Funktion

$$e^{-i\omega t}\, e^{\frac{i\omega}{c}(\mathfrak{r},\,\mathfrak{s})}$$

proportional sind, findet man aus (62) und (63) durch Elimination von $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$:

$$(64) \qquad \mathfrak{P} = \mathfrak{E}\{(\mathfrak{s},\mathfrak{s}) - 1\} - \mathfrak{s}(\mathfrak{s},\mathfrak{E}) .$$

Wegen der Symmetrie der Substanz um die als $z$-Achse dienende Vorzugsrichtung können wir im folgenden die $x$-Achse in die durch diese und die Wellennormale bestimmte Ebene legen. Dann gilt

$$\mathfrak{s}_x = ns, \quad \mathfrak{s}_y = 0, \quad \mathfrak{s}_z = nc,$$

wo $n$ der Brechungsindex und $s = \sin\vartheta$, $c = \cos\vartheta$ ist. Sodann ergibt die Gleichung (64)

$$(64') \qquad \begin{cases} \mathfrak{P}_x = \mathfrak{E}_x(n^2c^2 - 1) - \mathfrak{E}_z n^2 sc , \\ \mathfrak{P}_y = \mathfrak{E}_y(n^2 \quad - 1) , \\ \mathfrak{P}_z = -\mathfrak{E}_x n^2 sc + \mathfrak{E}_z(n^2 s^2 - 1) . \end{cases}$$

Andererseits folgt aus (36), (39) und (42), p. 197, 198:

$$(42') \qquad \begin{cases} \mathfrak{P}_x = \quad h\mathfrak{K}_x \quad + ip'nc\mathfrak{K}_y + iqns\mathfrak{K}_z , \\ \mathfrak{P}_y = -ip'nc\mathfrak{K}_x + h\mathfrak{K}_y \quad + ipns\mathfrak{K}_z , \\ \mathfrak{P}_z = -iqns\mathfrak{K}_x - ipns\mathfrak{K}_y + h'\mathfrak{K}_z . \end{cases}$$

Aus den Gleichungen (61), (64'), (42)' sind die Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{K}$ zu bestimmen.

Wir reduzieren sie durch Fortsetzung des früher angewendeten Näherungsverfahrens, gemäß dem die Parameter $p$, $p'$, $q$ klein sind gegen $h$, $h'$. Daher vernachlässigen wir zunächst in den Gleichungen (42') die Glieder mit $p$, $p'$, $q$ und erhalten unter Benutzung von (61)

$$\begin{cases} \mathfrak{P}_x = h\mathfrak{K}_x = h\,(\mathfrak{E}_x + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}_x), \\ \mathfrak{P}_y = h\mathfrak{K}_y = h\,(\mathfrak{E}_y + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}_y), \\ \mathfrak{P}_z = h'\mathfrak{K}_z = h'(\mathfrak{E}_z + \tfrac{1}{3}\mathfrak{P}_z), \end{cases}$$

und daraus

$$\begin{cases} \mathfrak{P}_x = (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}_x, \\ \mathfrak{P}_y = (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}_y, \\ \mathfrak{P}_z = (\varepsilon' - 1)\mathfrak{E}_z, \end{cases}$$

wo

$$\varepsilon = \frac{3 + 2h}{3 - h}, \quad \varepsilon' = \frac{3 + 2h'}{3 - h'} \tag{65}$$

gesetzt ist. Die Größen $\varepsilon$, $\varepsilon'$ sind die „optischen Dielektrizitätskonstanten".

Aus $\mathfrak{P}$ berechnen wir nun

$$\mathfrak{K}_x = \frac{\varepsilon + 2}{3}\mathfrak{E}_x,$$

$$\mathfrak{K}_y = \frac{\varepsilon + 2}{2}\mathfrak{E}_y,$$

$$\mathfrak{K}_z = \frac{\varepsilon' + 2}{3}\mathfrak{E}_z$$

und setzen das in die vorher vernachlässigten Glieder von (42′) ein; dann erhalten wir:

$$\begin{cases} \mathfrak{P}_x = (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}_x + i\delta' nc\,\mathfrak{E}_y + i\eta ns\,\mathfrak{E}_z, \\ \mathfrak{P}_y = -i\delta' nc\,\mathfrak{E}_x + (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}_y + i\delta ns\,\mathfrak{E}_z, \\ \mathfrak{P}_z = -i\eta ns\,\mathfrak{E}_x - i\delta ns\,\mathfrak{E}_y + (\varepsilon' - 1)\mathfrak{E}_z, \end{cases} \tag{66}$$

wobei gesetzt ist:

$$\begin{cases} \delta = \dfrac{(\varepsilon + 2)(\varepsilon' + 2)}{9} p = \dfrac{9}{(3 - h)(3 - h')} p, \\ \delta' = \dfrac{(\varepsilon + 2)^2}{9} p' = \dfrac{9}{(3 - h)^2} p', \\ \eta = \dfrac{(\varepsilon + 2)(\varepsilon' + 2)}{9} q = \dfrac{9}{(3 - h)(3 - h')} q. \end{cases} \tag{67}$$

Eliminieren wir schließlich den Vektor $\mathfrak{P}$ aus (64′) und (66), so finden wir

$$\begin{cases} (\varepsilon - n^2 c^2)\mathfrak{E}_x + i\delta' nc\,\mathfrak{E}_y + ns(nc + i\eta)\mathfrak{E}_z = 0, \\ -i\delta' nc\,\mathfrak{E}_x + (\varepsilon - n^2)\mathfrak{E}_y + i\delta ns\,\mathfrak{E}_z = 0, \\ ns(nc - i\eta)\mathfrak{E}_x - i\delta ns\,\mathfrak{E}_y + (\varepsilon' - n^2 s^2)\mathfrak{E}_z = 0. \end{cases} \tag{68}$$

Diese Gleichungen diskutieren wir nun für eine Anzahl von physikalischen Fällen.

### § 6. Isotrope Substanzen.

Bei isotropen Substanzen kann man die $z$-Achse in die Wellennormale legen, also

$$c = 1, \quad s = 0$$

setzen. Dann reduzieren sich die Formeln (68) wegen § 4, *IX*, p. 208, auf:

$$(69) \qquad \begin{cases} (\varepsilon - n^2)\mathfrak{E}_x + i\delta' n\, \mathfrak{E}_y = 0, \\ -i\delta' n\, \mathfrak{E}_x + (\varepsilon - n^2)\mathfrak{E}_y = 0, \\ \mathfrak{E}_z = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen stimmen mit den bekannten Formeln für drehende, isotrope, durchsichtige Substanzen überein. Die beiden zirkularen Wellen sind (näherungsweise) gegeben durch

$$(70) \qquad \mathfrak{E}_y = \pm i\mathfrak{E}_x, \quad n = \sqrt{\varepsilon} \mp \frac{\delta'}{2}.$$

Also ist $n_0 = \sqrt{\varepsilon}$ der mittlere Brechungsindex, $n_- - n_+ = \delta'$ die zirkulare Doppelbrechung; die spezifische Drehung beträgt

$$\vartheta = \frac{\omega}{2c}\delta'.$$

Nach § 4, *IX* und (65), (67) ist

$$(71) \qquad \varepsilon = \frac{3 + 2\Phi}{3 - \Phi}, \quad \delta' = \frac{9}{(3 - \Phi)^2}\Psi.$$

Aus der ersten dieser Formeln folgt nach (38'), p. 198, daß der häufig „Refraktion" genannte Ausdruck

$$(72) \qquad \frac{1}{N}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{N}\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{\Phi}{3N} = \frac{1}{9}\sum_j \frac{\mathfrak{Q}^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

nur von der Frequenz und molekularen Konstanten, aber nicht von der Dichte abhängt. Das ist das bekannte Lorentz-Lorenzsche Gesetz.[1])

Für Gase, wo $N$, also auch $\Phi$ und $\Psi$ klein sind, gehen die Formeln in die gewöhnlichen Dispersionsformeln der Brechung und Drehung über:

$$n_0^2 = 1 + \Phi, \quad n_- - n_+ = \Psi.$$

Über den Drehungsparameter $\Psi$ bzw. $\delta'$ ergeben die Sätze des § 4 folgendes:

1) Vgl. etwa M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 2. Bd., 3. Aufl. (Leipzig, B. G. Teubner, 1914), § 29, p. 250.

I. und II. Während die Zähler $\varphi_j$ der Partialbrüche des Refraktionsparameters $\Phi$ immer positiv sind, können die Zähler $\psi_j$ des Drehungsparameters $\Psi$ positiv, negativ oder auch Null sein. Daher wächst die Refraktion mit wachsender Frequenz, solange keine Eigenfrequenz überschritten wird; die Brechung ist in durchsichtigen Gebieten normal. Dagegen kann die Drehung mit wachsender Frequenz sowohl zu- als auch abnehmen.

III. Eine Eigenfrequenz, die auf die Drehung Einfluß hat, muß auch die Brechung beeinflussen.

IV. Ein ungekoppelter Freiheitsgrad hat keinen Einfluß auf die Drehung.

V. Eine mit den anderen nicht gekoppelte, isotrop gebundene Partikel trägt zum Brechungsparameter das Glied

$$N \frac{\varepsilon^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

wie in der elementaren Dispersionstheorie bei.

VI. Sind sämtliche Partikeln isotrop und koppelungsfrei gebunden, so ist die Substanz nicht optisch aktiv.

VII. Existiert eine Substanz in zwei isomeren Formen mit spiegelbildlichen Molekeln, so haben diese entgegengesetzt gleiche Drehungen.

VIII. Zum Vorhandensein der Drehung ist notwendig, daß die Molekel keine Symmetrieebene, kein Symmetriezentrum, keine Drehspiegelachse habe.

Der Inhalt dieser Sätze wird durch die Erfahrung vollauf bestätigt. Ferner ergibt sich die annähernde Gültigkeit des Biotschen Gesetzes[1]) für die Dispersion der Drehung. Denn nimmt man an, daß alle Eigenfrequenzen, die die Drehung beeinflussen, so hoch im Ultraviolett liegen, daß man $\omega^2$ neben $\omega_j^2$ vernachlässigen kann, so folgt aus (41′), p. 199,

$$\Psi = \frac{N}{3} \frac{\omega}{c} \sum_j \frac{\psi_j}{\omega_j^2} .$$

Vernachlässigt man nun die Abhängigkeit des Ausdrucks

$$\frac{3}{3 - \Phi} = \frac{\varepsilon + 2}{3}$$

1) Vgl. etwa Drude, Lehrbuch der Optik (Leipzig, S. Hirzel, 1900), II. Abschn., Kap. VI, § 5, p. 379.

von $\omega$, so wird auch $\delta'$ proportional zu $\omega$, also die spezifische Drehung

$$\vartheta = \frac{\omega}{2c}\,\delta' = \omega^2 C = \frac{k}{\lambda^2}$$

umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlänge, wie es das Biotsche Gesetz behauptet. Genauer ist die durch Potenzentwicklung von $\Psi$ zu gewinnende Dispersionsformel der Drehung

$$\vartheta = \frac{k_1}{\lambda^2} + \frac{k_2}{\lambda^4} + \frac{k_3}{\lambda^6} + \dots .$$

### § 7. Die Doppelbrechung im elektrischen Felde (elektrischer Kerreffekt).

Flüssigkeiten, die im natürlichen Zustande isotrop sind, lassen sich durch die Wirkung eines elektrischen Feldes anisotrop machen. Die Anisotropie tritt optisch als Doppelbrechung in Erscheinung. Dieser sogenannte „elektrische Kerreffekt" ist auf zwei wesentlich verschiedene Weisen gedeutet worden. Die erste Theorie von W. Voigt[1]) macht die Annahme, daß die potentielle Energie der Kräfte, welche eine Partikel an ihre Gleichgewichtslage in der Molekel fesseln, bei größeren Verschiebungen nicht nur von den Quadraten, sondern auch von höheren Potenzen der Verrückungskomponenten abhängt, und zwar verschieden, je nach der Richtung der Verrückung („aeolotrope Elektronenfelder" nach Voigt); dann schwingt die Partikel unter der Wirkung eines äußeren konstanten Feldes um eine verschobene Gleichgewichtslage mit anisotroper, quasielastischer Bindung. Die zweite Theorie erklärt die Erscheinung dadurch, daß sich die Molekeln im elektrischen Felde diesem parallel zu stellen streben; diese Einstellung kann wiederum durch zwei verschiedene Hypothesen verständlich gemacht werden.

Langevin[2]) nimmt an, daß die Molekeln an sich kein elektrisches Moment haben, daß aber durch das äußere Feld ein solches erzeugt wird. Ist die Molekel anisotrop, so wird dabei ein Drehmoment auftreten, das eine Achse der Molekel

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901; Magneto- und Elektrooptik (Leipzig, B. G. Teubner, 1908), p. 352 u. f. Vgl. auch W. Voigt, Graetz' Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus (Leipzig 1914) IV. Elektrooptik, p. 330 u. f.

2) P. Langevin, Le Radium 9. p. 249. 1910.

mit dem Felde parallel zu stellen strebt. Noch einfacher ist die Theorie in dem bei vielen Flüssigkeiten verwirklichten Falle, daß jede Molekel an sich im Gleichgewichtszustande ein elektrisches Moment hat[1]); ich habe darauf aufmerksam gemacht[2]), daß dann notwendig elektrische Doppelbrechung auftreten muß.

Hier handelt es sich natürlich nur um die Theorien, bei denen die Richtungen der Molekeln als Erklärungsgrund herangezogen werden. Der allgemeine Fall ist der, daß einmal die Molekel ein natürliches elektrisches Moment hat, sodann auch das von Langevin benutzte, vom Felde sekundär erzeugte Moment merklich wird.

Wir können ohne Schwierigkeit diesen allgemeinen Fall behandeln.

Hierzu ist nichts weiter nötig, als das Verteilungsgesetz (2), p. 183, der Molekelachsen unter der Wirkung des äußeren, elektrischen Feldes anzugeben. Ebenso wie Langevin bedienen wir uns dazu des Maxwell-Boltzmannschen Satzes der statistischen Mechanik. Es sei $U(\vartheta)$ die potentielle Energie, die eine Molekel in ihrer durch den Winkel $\vartheta$ gekennzeichneten Lage mehr hat, als wenn sie parallel zum Felde stände. Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Achsenwinkel zwischen $\vartheta$ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt:

$$F(\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta = Ce^{-\frac{U(\vartheta)}{kT}}\sin\vartheta\, d\vartheta, \tag{73}$$

wo $k$ die Boltzmannsche Konstante ist; nach (2'), p. 183, ist

$$C = \frac{1}{\int_0^\pi e^{-\frac{U(\vartheta)}{kT}}\sin\vartheta\, d\vartheta}. \tag{73'}$$

Die potentielle Energie $U(\vartheta)$ besteht aus zwei Teilen,

$$U = U_1 + U_2,$$

von denen der erste durch das natürliche Moment, der zweite

1) Den Nachweis der Existenz von Molekeln mit elektrischem Moment hat zuerst P. Debye durch die Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten erbracht. Physik. Zeitschr. 13. p. 97. 1912.

2) M. Born, Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Phys.-math. Kl. 1916. p. 614; vgl. insbesondere § 12. p. 647.

durch das vom Felde erzeugte Moment der Molekel hervorgerufen wird.

Das natürliche Moment der Molekel ist der Vektor

$$\mathfrak{M} = \sum_k \varepsilon_k \mathfrak{r}_k . \tag{74}$$

Wir nehmen an, daß das vom Felde erzeugte Moment in dieselbe Richtung fällt; dann ist diese die Hauptachse der Molekel. Ist die Molekel dem Felde $K$ unterworfen, so ist

$$U_1 = |\mathfrak{M}| K (1 - \cos\vartheta) . \tag{75}$$

Um $U_2$ zu berechnen, gehen wir auf die Formel (27), p. 193, zurück; setzen wir darin $\omega = 0$, so stellt sie das von einem statischen Felde $\mathfrak{K}$ erzeugte Moment der Molekel dar. Die potentielle Energie ist die dabei gebrauchte halbe negative Arbeit

$$U_2 = -\frac{1}{2}(\mathfrak{p}^0 \mathfrak{K}) = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{(\mathfrak{L}^{(j)}, \mathfrak{K})^2}{\omega_j^2} .$$

Dies ist eine quadratische Form der Komponenten von $\mathfrak{K}$; unter ihren Hauptachsen muß nach unserer Annahme die Achse der Molekel sein.

Nehmen wir ferner an, daß die auf der Molekularachse senkrechten Richtungen gleichwertig sind, so erhalten wir

$$U_2 = -\frac{1}{2} K^2 \left\{ \frac{1}{2}\sum_j \frac{\mathfrak{L}_x^{(j)2} - \mathfrak{L}_a^{(j)2}}{\omega_j^2} \sin^2\vartheta + \sum_j \frac{\mathfrak{L}_a^{(j)2}}{\omega_j^2} \cos^2\vartheta \right\},$$

$$U_2 = -\tfrac{1}{2} K^2 (A + B\cos^2\vartheta) . \tag{76}$$

Dabei spielt $A$ im folgenden keine Rolle, und es ist mit den Bezeichnungen (38), p. 197,

$$B = \frac{1}{2}\sum_j \frac{3\mathfrak{L}_a^{(j)2} - \mathfrak{L}^{(j)2}}{\omega_j^2} = \frac{3}{2N}(\Phi_0' - \Phi_0), \tag{76'}$$

wo der Index 0 andeuten soll, daß in den Funktionen $\Phi$, $\Phi'$ $\omega = 0$ gesetzt ist. Die gesamte Energie ist also

$$U = \text{const.} - |\mathfrak{M}| K \cos\vartheta - \tfrac{1}{2} B K^2 \cos^2\vartheta . \tag{77}$$

Setzt man nun

$$a = \frac{|\mathfrak{M}|}{kT} K , \quad b^2 = \frac{B}{2kT} K^2 , \tag{78}$$

so wird

$$F = C e^{a\cos\vartheta + b^2\cos^2\vartheta} . \tag{79}$$

Wir zeigen nun, daß in allen praktischen Fällen die Konstanten $a$ und $b^2$ klein gegen Eins sind.

Das elektrische Moment $\mathfrak{M}$ ist von der Größenordnung $10^{-18}$ elektrostat. Einh.[1]) Ferner ist $k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}$ erg/grad. Bei Zimmertemperatur ist $T$ etwa gleich 300°. Wenn wir $K$ in Volt pro Zentimeter ausdrücken, so wird

$$a \sim \frac{10^{-18} K}{1{,}34 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \cdot 300} = 8 \cdot 10^{-8} K,$$

also für alle erreichbaren Feldstärken klein gegen Eins.

Für die Abschätzung von $b^2$, die schon Langevin ausgeführt hat, bedenken wir, daß nach (71), p. 213, der Ausdruck

$$\frac{3 + 2\Phi_0}{3 - \Phi_0}$$

die statische Dielektrizitätskonstante im isotropen Zustande darstellt, soweit sie nicht durch die Einstellung der Molekelachsen beeinflußt wird (Debyeeffekt). Also kann man $\Phi_0$ und $\Phi_0'$ als von der Größenordnung 1 betrachten. Daher wird $B$ von der Größenordnung

$$\frac{1}{N} = \frac{\mu}{\varrho \mathsf{N}},$$

wenn $\varrho \sim 1$ die Dichte, $\mu$ das Molekulargewicht und $\mathsf{N} = 6 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl ist.

Mithin erhalten wir

$$b^2 \sim \frac{\mu K^2}{2 \cdot 1{,}34 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot (300)^2} = 2 \cdot 10^{-15} \mu K^2,$$

wo $K$ in Volt pro Zentimeter ausgedrückt ist; demnach ist $b^2$ für alle erreichbaren Feldstärken klein gegen Eins und etwa von der Größenordnung von $a^2$.

Auf Grund dieser Abschätzung genügt es, die Verteilungsfunktion (73) durch die ersten Glieder der Potenzreihe anzunähern:

$$F = C\left(1 + a \cos\vartheta + \left(\frac{a^2}{2} + b^2\right) \cos^2\vartheta\right). \tag{80}$$

Dann ergibt (73′) in derselben Näherung:

$$C = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{a^2}{2} + b^2\right)\right). \tag{81}$$

1) Vgl. die zitierte Arbeit von Debye.

Daraus erhält man durch leichte Rechnung nach (34), p. 196:

$$f_1 = \frac{1}{15}(a^2 + 2b^2), \quad f_2 = \frac{a}{3}, \tag{82}$$

oder ausführlich auf Grund der Definitionen (78):

$$\begin{cases} f_1 = \frac{1}{15}\left(\frac{B}{kT} + \frac{\mathfrak{M}^2}{k^2T^2}\right)K^2, \\ f_2 = \frac{|\mathfrak{M}|}{3kT}K. \end{cases} \tag{82'}$$

Damit ist die Abhängigkeit der optischen Parameter von der Temperatur und der molekularen Feldstärke gefunden.

Beobachtet wurde bisher nur gewöhnliche Doppelbrechung; vernachlässigen wir dementsprechend die Parameter $p, p', q$ bzw. $\delta, \delta', \eta$, so gehen die Gleichungen (68), p. 212, in

$$\begin{cases} (\varepsilon - n^2c^2)\mathfrak{E}_x + n^2sc\,\mathfrak{E}_z = 0, \\ (\varepsilon - n^2)\mathfrak{E}_y = 0, \\ n^2sc\,\mathfrak{E}_x + (\varepsilon' - n^2s^2)\mathfrak{E}_z = 0 \end{cases} \tag{83}$$

über, die mit den bekannten Gesetzen der Lichtfortpflanzung in einachsigen Kristallen übereinstimmen. $n_o = \sqrt{\varepsilon}$ ist der ordentlich, $n_e = \sqrt{\varepsilon'}$ der außerordentliche Hauptbrechungsindex.

Für diese ergeben die Formeln (37), p. 197, und (65), p. 212, folgende Gesetze:

$$\begin{cases} 3\frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} = h = \Phi - \frac{1}{30}\left(\frac{B}{kT} + \frac{\mathfrak{M}^2}{k^2T^2}\right)K^2(\Phi' - \Phi), \\ 3\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} = h' = \Phi + \frac{1}{15}\left(\frac{B}{kT} + \frac{\mathfrak{M}^2}{k^2T^2}\right)K^2(\Phi' - \Phi). \end{cases} \tag{84}$$

Sie stimmen für $\mathfrak{M} = 0$ mit den Ergebnissen Langevins überein. Wir wollen die wichtigsten Folgerungen angeben.

Die Formeln zeigen eine mit dem Quadrate der Feldstärke proportionale Doppelbrechung. Dabei ist $K$ aber nicht die gegebene äußere Feldstärke, sondern wenn diese mit $E$ und das gesamte elektrische Moment der Volumeneinheit mit $P$ bezeichnet wird, so gilt wie in § 5 (61), p. 210:

$$K = E + \tfrac{1}{3}P. \tag{85}$$

Bezeichnet $\varepsilon_0$ die statische Dielektrizitätskonstante (die übrigens wegen des Debyeeffekts mit dem Grenzwerte des optischen $\varepsilon$ für $\omega = 0$ nicht übereinzustimmen braucht), so kann man auch schreiben:

$$K = \frac{\varepsilon_0 + 2}{3} E.$$

Der Brechungsindex im feldfreien Zustande sei $n$, dann ist

$$3\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \Phi.$$

Wegen der Kleinheit der Feldwirkung kann man die Formeln (84) auch schreiben:

$$(84') \qquad \begin{cases} n_o - n = -\frac{1}{3} Q E^2, \\ n_e - n = \frac{2}{3} Q E^2, \end{cases}$$

wo

$$(86) \qquad Q = \frac{(\varepsilon_0 + 2)^2 (n^2 + 2)^2}{1620\, n} \left( \frac{B}{k T} + \frac{\mathfrak{M}^2}{k^2 T^2} \right) (\Phi' - \Phi).$$

Hieraus folgt einmal

$$(87) \qquad n_e - n_o = Q E^2 ;$$

$Q$ ist also die Doppelbrechung für die Feldstärke 1.[1]) Sodann als Spezialfall von Satz *XIV*, p. 210, des § 4:

$$(88) \qquad 2 n_o + n_e = 3 n$$

oder

$$(88') \qquad \frac{n_e - n}{n_o - n} = -2.$$

Dieses Gesetz ist durch Beobachtungen von Aeckerlein[2]) an Nitrobenzol und Nitrotoluol gefunden worden. Es gilt als Bestätigung der Langevinschen Theorie; wir sehen, daß es auch bei unseren allgemeineren Annahmen gelten muß.

Dagegen gibt es ein Kriterium, um zu entscheiden, ob die Langevinsche Hypothese oder die Annahme der natürlichen Momente oder ob beides zugleich der Wirklichkeit entspricht, nämlich die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung. Nach Langevin müßte das Produkt $Q \,.\, T$ von $T$ unabhängig sein. Unsere Formel zeigt, daß sich ein permanentes Moment $\mathfrak{M}$ der Molekel dadurch bemerklich machen würde, daß das Produkt $Q \,.\, T$ nicht konstant ist, sondern mit fallender

1) Die sogenannte Kerrsche Konstante entsteht aus $Q$ durch Division mit der Wellenlänge im Vakuum.

2) G. Aeckerlein, Physik. Zeitschr. 7. p. 594. 1906.

Temperatur ansteigt. Überwiegt das natürliche Moment $\mathfrak{M}$, so müßte sogar das Produkt $Q \cdot T^2$ konstant sein.

Von den Sätzen des § 4 ist hier nur die Folgerung hervorzuheben, daß isotrop gebundene Partikel ohne Koppelungen keinen Kerreffekt liefern.

Es wäre nun leicht, die Formeln für die durch ein elektrisches Feld hervorgerufene optische Aktivität hinzuschreiben; doch da diese noch niemals beobachtet wurde, will ich davon absehen. Nur möchte ich darauf hinweisen, daß es nicht ausgeschlossen erscheint, Substanzen zu finden, die diesen Effekt in meßbarer Stärke zeigen; denn wenn gewisse Flüssigkeiten, die flüssigen Kristalle, unterhalb bestimmter Temperaturen spontan anisotrop werden und dabei ein gewaltiges Drehungsvermögen erlangen, so wird man erwarten dürfen, daß sich bei anderen Substanzen ein solcher Zustand wenigstens durch ein elektrisches Feld erzwingen läßt. Auch hier wird man nach besonders langen, unsymmetrischen Molekeln zu suchen haben.

### § 8. Flüssige Kristalle.

Die sogenannten „flüssigen Kristalle" sind Flüssigkeiten, die unterhalb einer gewissen Umwandlungstemperatur spontan anisotrop werden. Um das Verteilungsgesetz der Molekelachsen aufzustellen, wäre eine genaue Kenntnis des thermodynamischen Molekularzustandes erforderlich, von der man noch weit entfernt zu sein scheint. Vor allen Dingen müßte bekannt sein, ob die Molekeln bei der Verwandlung unverändert bleiben oder ob sie Formänderungen erleiden, zerfallen oder zu größeren Komplexen zusammentreten.

Natürlich kommt bei Substanzen, die mehrere flüssigkristallinische Phasen haben, überhaupt nur eine der isotropen benachbarte Phase für die Frage in Betracht, ob die Molekeln in den beiden Nachbarphasen identisch sind; alle weiteren Phasen können sich nur durch molekulare Veränderungen unterscheiden.[1])

Die zweite Frage wäre die nach den Ursachen für das Bestreben der Molekeln nach Parallelstellung.

---

1) Höchstens könnte noch die in § 1, Anm. p. 183, erwähnte speziellere Verteilung mit einer ausgezeichneten Meridianebene der Molekel zu einer besonderen Phase Anlaß geben.

Gewöhnlich scheint man dafür hauptsächlich die lange Gestalt der Molekeln verantwortlich zu machen; in der Tat kann man leicht Modelle angeben, die diese Wirkung veranschaulichen. Man stelle sich etwa einen Haufen gleicher, verlängerter Rotationsellipsoide mit unendlich glatter Oberfläche vor, deren Mittelpunkte sich anziehen; dann ist die Energie dieses Systems offenbar in einer gewissen Anordnung mit parallelen Hauptachsen ein Minimum. Daraus würde sich eine symmetrische Verteilung ableiten lassen.

Für polare Verteilungen muß man wohl als wichtigste Ursache für das Bestreben nach Parallelrichtung die elektrischen Momente der Molekeln ansehen.

Ebenso wie P. Weiss[1]) die Langevinsche Theorie[2]) des Paramagnetismus auf den Ferromagnetismus, d. h. spontane Magnetisierung, ausgedehnt hat, kann man die Debyesche Theorie[3]) der Dielektrizitätskonstante so ergänzen, daß sie den Fall spontaner Elektrisierung, hervorgerufen durch Parallelstellung der Molekeln, umfaßt. Tatsächlich ist, wie ich gezeigt habe[4]), diese Theorie sogar wesentlich vollkommener als ihr magnetisches Vorbild; denn während dieses ein besonderes molekulares Magnetfeld von viel größerer Intensität als durch die Wechselwirkung der Molekeln erklärt werden kann, benötigt, um eine Umwandlungstemperatur (Curiescher Punkt) von der beobachteten Größe zu erhalten, braucht man im elektrischen Falle keine ad hoc erfundenen Annahmen. Berechnet man mit den bekannten Richtkräften zwischen elektrischen Dipolen den Zusammenhang zwischen der Stärke eines Dipols und der Maximaltemperatur $\Theta$, für die noch spontane Anisotropie möglich ist, und setzt man dann für $\Theta$ die beobachteten Umwandlungstemperaturen ein, so erhält man durchaus plausible Werte für die elektrischen Momente der Dipole, nämlich etwas größere, als Debye für gewöhnliche isotrope Flüssigkeiten gefunden hat.

Diese Rechnung knüpft an das im vorigen Paragraphen aufgestellte Verteilungsgesetz (79), p. 217, an, das für irgendein mole-

1) P. Weiss, Compt. rend. **143.** (2) p. 1136. 1906.
2) P. Langevin, Ann. de Chim. et de Phys. (8) p. 7. 1905.
3) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13.** p. 97. 1912.
4) M. Born, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Phys.-math. Kl. 1916. p. 614.

kulares Feld $K$ gilt. Im Falle spontaner Anisotropie ist kein äußeres Feld $E$ vorhanden, und es wird nach (85), p. 219,

$$K = \tfrac{1}{3} P.$$

Wir wollen ferner, der Einfachheit halber, die Konstante $B$ als verschwindend klein annehmen, also $b^2$ vernachlässigen und

(89) $$F = C e^{a \cos \vartheta}$$

setzen, wo

(90) $$a = \frac{|\mathfrak{M}|}{3kT} \cdot P$$

ist. Wir dürfen aber jetzt nicht mehr die Anisotropie als klein voraussetzen und $F$ durch die ersten Glieder der Potenzreihe ersetzen.

Wir erhalten

(89′) $$C = \frac{1}{\int_0^\pi e^{a \cos \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta} = \frac{a}{2 \operatorname{Sin} a}.$$

Hierzu tritt die Bedingung, daß das mit der Verteilungsfunktion (89) berechnete mittlere Moment der Volumeneinheit gerade gleich $P$ sein soll:

$$P = N|\mathfrak{M}| C \int_0^\pi \cos \vartheta \, e^{a \cos \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta = N|\mathfrak{M}| \left( \operatorname{Ctg} a - \frac{1}{a} \right)$$

oder, wenn

(91) $$\Theta = \frac{N \mathfrak{M}^2}{9k}$$

gesetzt wird:

(92) $$\frac{T}{\Theta} = \frac{3}{a} \left( \operatorname{Ctg} a - \frac{1}{a} \right).$$

Die rechte Seite nimmt, wie man leicht sieht, vom Werte 1 bei $a = 0$ für wachsende $a$ monoton ab und nähert sich asymptotisch der Null.

Die transzendente Gleichung ist also nur lösbar für $T < \Theta$, und wenn diese Bedingung erfüllt ist, gehört zu jedem $T$ ein eindeutig bestimmter Wert $a$, aus dem mittels (90) das Moment der Volumeneinheit $P$ berechnet werden kann.

Führt man in (91) statt der Molekelzahl in der Volumeneinheit $N$ die Avogadrosche Konstante

$$\mathsf{N} = \frac{\mu}{\varrho} N$$

ein, so wird in elektrostatischen Einheiten

$$(93) \qquad |\mathfrak{M}| = 3\sqrt{\frac{k}{4\pi N}}\sqrt{\frac{\mu\Theta}{\varrho}} = 1{,}25 \cdot 10^{-20}\sqrt{\frac{\mu\Theta}{\varrho}}.$$

Die Molekulargewichte der flüssigen Kristalle liegen nach einer Zusammenstellung von Schenck[1]) zwischen 200 und 700, die Umwandlungspunkte zwischen 350° und 700°. Setzen wir diese Extremwerte für $\mu$ und $\Theta$ ein und nehmen an, daß die Dichte $\varrho$ nicht wesentlich von Eins abweicht, so finden wir für $|\mathfrak{M}|$ Zahlen zwischen

$$30 \cdot 10^{-19} \text{ und } 90 \cdot 10^{-19} \text{ elektrostat. Einh.,}$$

während Debye[2]) für eine Reihe von nicht kristallinischen Flüssigkeiten Zahlen zwischen

$$3 \cdot 10^{-19} \text{ und } 12 \cdot 10^{-19} \text{ elektrostat. Einh.}$$

angibt (vergl. Tab. 11, p. 240). Da die Molekeln der kristallinischen Flüssigkeiten jedenfalls viel länger sind als die der Alkohole und Äther, die Debye untersucht hat, so sind die gefundenen Grenzwerte für das Moment durchaus zulässig.

Man kann diese Theorie in verschiedener Weise verallgemeinern. So kann man z. B. das oben vernachlässigte, durch das Molekularfeld selbst erzeugte Moment, das durch die Konstante $B$ (76'), p. 218, bestimmt ist, berücksichtigen. Oder man kann eine von Gans[3]) für den Magnetismus angestellte Betrachtung, durch welche den Schwankungen des Molekularfeldes $\frac{1}{3}P$ Rechnung getragen wird, auf unseren Fall übertragen.

Es läßt sich zeigen, daß durch alle diese Verallgemeinerungen das Wesentliche der Theorie nicht verändert wird, das in folgendem besteht:

Es ergibt sich zwar eine obere Schranke für die Temperatur, unter der allein spontane Anisotropie möglich ist. Aber beim Durchgang durch diesen Punkt der Temperaturskala bleibt die Verteilungsfunktion stetig, so daß auch alle durch Mittelwertbildung definierten thermodynamischen Größen stetig bleiben. Im Gegensatz dazu ist die wirkliche Entstehung der flüssigen Kristalle aus der isotropen Phase ein ausgeprägter Fall thermodynamischer Umwandlung, bei der alle physikalischen Größen wie Dichte, Kapillarkonstante,

1) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. 13. p. 97. 1912.

3) R. Gans, Ber. d. D. Phys. Ges. p. 783. 1914.

Brechungsindizes usw. Sprünge, wenn auch von kleinem Betrage, erleiden. Daher erklärt die angedeutete Theorie die Tatsachen nur in groben Umrissen.[1])

Immerhin ist es nicht ohne Interesse, die für die Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter maßgebenden Mittelwerte aus der Verteilungsfunktion (89), p. 223, zu berechnen. Man findet:

$$(94)\quad \begin{cases} \overline{\cos\vartheta} = C\int_0^\pi \cos\vartheta\, e^{a\cos\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta = \mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a} = \frac{a}{3}\,\frac{T}{\Theta}\,, \\ \overline{\cos^2\vartheta} = C\int_0^\pi \cos^2\vartheta\, e^{a\cos\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta = 1 - \frac{2}{a}\left(\mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a}\right) \\ \qquad\qquad = 1 - \frac{2}{3}\,\frac{T}{\Theta}\,, \end{cases}$$

also

$$(94')\quad \begin{cases} f_1 = 1 - \frac{3}{a}\left(\mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a}\right) = 1 - \frac{T}{\Theta}\,, \\ f_2 = \mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a} = \frac{a}{3}\,\frac{T}{\Theta}\,. \end{cases}$$

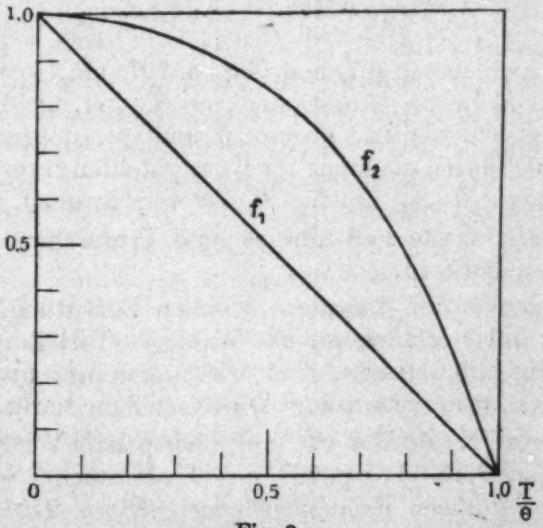



Fig. 3

1) Einen Versuch, die Theorie so zu ergänzen, daß sie den Umwandlungsvorgang darstellt, habe ich im § 11 meiner Arbeit (l. c. Anm. 4, p. 222) gemacht; doch ist es mir nicht gelungen, die dort mitgeteilten Ansätze einwandfrei durchzuführen. Ich glaube auch, daß hierzu neue Gedanken und tieferes Eingehen notwendig sind.

Den Verlauf der beiden Funktionen $f_1$ und $f_2$ von $T/\Theta$ zeigt die Fig. 3. Die Tab. 1 gibt die Werte der transzendenten Funktion $f_2$ mit den Argumenten $a$ und $T/\Theta$.

Tabelle 1.

| $a$ | $\frac{T}{\Theta}$ | $f_2$ | $a$ | $\frac{T}{\Theta}$ | $f_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,000 | 0,000 | | | |
| 0,2 | 0,996 | 0,066 | 4,5 | 0,519 | 0,778 |
| 0,4 | 0,989 | 0,132 | 5,0 | 0,480 | 0,800 |
| 0,6 | 0,977 | 0,196 | 5,5 | 0,446 | 0,818 |
| 0,8 | 0,960 | 0,256 | 6,0 | 0,417 | 0,835 |
| 1,0 | 0,939 | 0,313 | 6,5 | 0,391 | 0,845 |
| 1,2 | 0,916 | 0,366 | 7,0 | 0,367 | 0,856 |
| 1,4 | 0,890 | 0,415 | 7,5 | 0,347 | 0,868 |
| 1,6 | 0,862 | 0,460 | 8,0 | 0,328 | 0,875 |
| 1,8 | 0,834 | 0,500 | 9,0 | 0,296 | 0,889 |
| 2,0 | 0,806 | 0,538 | 10,0 | 0,270 | 0,900 |
| 2,5 | 0,742 | 0,618 | 20,0 | 0,143 | 0,950 |
| 3,0 | 0,672 | 0,672 | 50,0 | 0,059 | 0,980 |
| 3,5 | 0,614 | 0,715 | $\infty$ | 0,000 | 1,000 |
| 4,0 | 0,563 | 0,750 | | | |

Setzt man das in (37) und (40), p. 197, ein, so sieht man, daß $h$ und $h'$ lineare Funktionen von $T$ sind, die für $T = \Theta$ einander gleich werden, ebenso $p$ und $p'$, dagegen $q$ proportional der durch die Figur für $f_2$ dargestellten transzendenten Funktion von $T$ ist, die für $T = \Theta$ verschwindet.

Dieser konkrete Fall ist eine gute Veranschaulichung der allgemeinen Formeln.

Wir wenden uns nun der optischen Bedeutung der Parameter zu; dabei können wir die Wahl des Verteilungsgesetzes wieder ganz offen lassen, und wir wollen nur am Schlusse auf die eben diskutierte polare Dipolverteilung zurückkommen.

Zunächst betrachten wir eine nichtpolare Verteilung; für diese ist nach XIII, § 4, p. 209, $q = 0$, also auch $\eta = 0$. Dann lauten die optischen Grundgleichungen (68) p. 212:

$$(95)\quad \begin{cases} (\varepsilon - n^2 c^2)\,\mathfrak{E}_x + i\delta' n c\,\mathfrak{E}_y + n^2 s c\,\mathfrak{E}_z = 0\,, \\ -i\delta' n c\,\mathfrak{E}_x + (\varepsilon - n^2)\,\mathfrak{E}_y + i\delta n s\,\mathfrak{E}_z = 0\,, \\ n^2 s c\,\mathfrak{E}_x - i\delta n s\,\mathfrak{E}_y + (\varepsilon' - n^2 s^2)\,\mathfrak{E}_z = 0\,, \end{cases}$$

und stimmen mit den bekannten Gesetzen für einen durch-

sichtigen einachsigen Kristall mit Drehungsvermögen überein.[1]) Die Bedeutung der Parameter erhellt aus der Betrachtung von Wellen, die parallel und senkrecht zur optischen Achse fortschreiten.

Ist die Wellennormale parallel zur Achse, so ist $s = 0$, $c = 1$, und die Gleichungen (95) reduzieren sich genau auf die Formeln (69), p. 213, des § 6 für isotrope, drehende Substanzen. Folglich ist $\sqrt{\varepsilon}$ der mittlere Brechungsindex und $\delta'$ die zirkulare Doppelbrechung parallel zur Achse.

Ist die Wellennormale senkrecht zur Achse, so ist $s = 1$, $c = 0$, also reduzieren sich die Gleichungen (95) auf

$$(96) \qquad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = 0 , \\ (\varepsilon - n^2)\mathfrak{E}_y + i\delta n\, \mathfrak{E}_z = 0 , \\ -i\delta n\, \mathfrak{E}_y + (\varepsilon' - n^2)\mathfrak{E}_z = 0 \end{cases}$$

und ergeben[2]) die beiden elliptisch polarisierten Wellen

$$(96') \qquad \begin{cases} \mathfrak{E}_y^{(o)} : \mathfrak{E}_z^{(o)} = -i\dfrac{\varepsilon' - \varepsilon}{\delta\sqrt{\varepsilon}}, \quad n_o = \sqrt{\varepsilon}\left(1 - \dfrac{\delta^2}{2(\varepsilon' - \varepsilon)}\right), \\ \mathfrak{E}_y^{(e)} : \mathfrak{E}_z^{(e)} = i\dfrac{\delta\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon' - \varepsilon}, \quad n_e = \sqrt{\varepsilon'}\left(1 + \dfrac{\delta^2}{2(\varepsilon' - \varepsilon)}\right), \end{cases}$$

deren lange Achsen senkrecht bzw. parallel zum Hauptschnitte liegen, die dasselbe Achsenverhältnis haben und im entgegengesetzten Sinne durchlaufen werden. Der Parameter $\delta$ bestimmt also das Achsenverhältnis; $\sqrt{\varepsilon}$ und $\sqrt{\varepsilon'}$ sind bis auf kleine Korrektionen die Werte der Hauptbrechungsindizes.

Bei Berücksichtigung der Dämpfung der Schwingungen werden alle Parameter komplex und es tritt Absorption ein; insbesondere erhält man dann parallel zur optischen Achse zirkularen Dichroismus und senkrecht zur Achse zwei elliptische Schwingungen, deren lange Hauptachsen nicht mehr parallel und senkrecht zum Hauptschnitt liegen, sondern aus diesen Lagen um gleiche Winkel im entgegengesetzten Sinne gedreht sind.[3])

1) Vgl. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik (Leipzig, B. G. Teubner, 1906), II. Teil, Kap. II, § 7, p. 322ff.

2) Mit der sinngemäßen Annäherung, wobei vorausgesetzt ist, daß $\varepsilon' - \varepsilon$ nicht klein ist gegen 1.

3) Vgl. W. Voigt, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. 1903, p. 155; Ann. d. Phys. 18. p. 646. 1905. — C. Försterling, Inaug.-Diss. Göttingen, Ann. d. Phys. 29. p. 809. 1909.

Für polare Verteilungen gelten die allgemeinen Gleichungen (68), p. 212, die durch das Hinzutreten des Parameters $\eta$ von dem bekannten Typus der optischen Gesetze etwas abweichen. Wir diskutieren sie nur für Wellen, die parallel und senkrecht zur Achse fortschreiten. Für die ersteren fallen die Glieder mit $\eta$ ganz heraus; es ergibt sich also die gewöhnliche zirkulare Doppelbrechung. Für die letzteren gilt:

$$(97)\qquad \begin{cases} \varepsilon \mathfrak{E}_x + i n \eta \mathfrak{E}_z = 0 , \\ (\varepsilon - n^2)\mathfrak{E}_y + i \delta n \mathfrak{E}_z = 0 , \\ -ni\eta \mathfrak{E}_x - i\delta n \mathfrak{E}_y + (\varepsilon' - n^2)\mathfrak{E}_z = 0 . \end{cases}$$

Eliminieren wir daraus die longitudinale Komponente $\mathfrak{E}_x$, so erhalten wir für die beiden transversalen Komponenten:

$$\begin{cases} (\varepsilon - n^2)\mathfrak{E}_y + i\delta n \mathfrak{E}_z = 0 , \\ -i\delta n \mathfrak{E}_y + \left[\varepsilon' - n^2\left(1 + \frac{\eta^2}{\varepsilon}\right)\right]\mathfrak{E}_z = 0 . \end{cases}$$

Daraus ergeben sich in derselben Annäherung wie früher die beiden Lösungen:

$$(97')\qquad \begin{cases} \mathfrak{E}_y^{(o)} : \mathfrak{E}_z^{(o)} = -i\frac{\varepsilon' - \varepsilon}{\delta\sqrt{\varepsilon}}, \quad n_o = \sqrt{\varepsilon}\left(1 - \frac{\delta^2}{2(\varepsilon' - \varepsilon)}\right), \\ \mathfrak{E}_y^{(e)} : \mathfrak{E}_z^{(e)} = i\frac{\delta\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon' - \varepsilon}, \quad n_e = \sqrt{\varepsilon'}\left(1 + \frac{\delta^2}{2(\varepsilon' - \varepsilon)} - \frac{\eta^2}{\varepsilon}\right) . \end{cases}$$

Der Parameter $\eta$ bewirkt also eine Verkleinerung des außerordentlichen Brechungsindex, die wohl ebenso wie die Wirkung von $\delta$ auf die Brechungsindizes in der Regel unerheblich sein wird. Wir können daher praktisch $\sqrt{\varepsilon}$ und $\sqrt{\varepsilon'}$ als die Hauptbrechungsindizes $n_o$ und $n_e$ ansprechen. Ferner nennen wir $\delta$ den Parameter der Elliptizität, $\delta'$ den Parameter der Drehung. Von $\eta$ ist weiterhin keine Rede. Auf die Diskussion von Wellen, die sich schief zur Achse fortpflanzen, einzugehen, ist hier nicht der Ort.

Nach (65), p. 212, sind die Refraktionen der beiden Hauptbrechungsindizes

$$(98)\qquad \begin{cases} \frac{1}{N}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} = \frac{1}{N}\frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} = \frac{h}{3N} , \\ \frac{1}{N}\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = \frac{1}{N}\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} = \frac{h'}{3N} ; \end{cases}$$

diese sind nach (37), (38), (40), (41), p. 197, von der Molekelzahl $N$, also der Dichte, unabhängig.

Alle in den Sätzen des § 4 über $h$ und $h'$ ausgesprochenen Tatsachen sind also Eigenschaften der Refraktionen.

Die Größen $\delta$, $\delta'$, $\eta$ sind nach (67), p. 212, den Parametern $p$, $p'$, $q$ proportional; und in durchsichtigen Gebieten sind die Faktoren nahezu konstant. Wir können daher alle Aussagen der Sätze des § 4 über $p$, $p'$, $q$ auf $\delta$, $\delta'$, $\eta$ übertragen.

Aus diesen Sätzen schließen wir nun folgendes:

I, II. Beim Fortschreiten in Richtung wachsender Frequenzen wachsen die Refraktionen, solange keine Eigenfrequenz überschritten wird; die Brechung ist also in durchsichtigen Gebieten normal. Dagegen können die Parameter der Drehung und der Elliptizität mit wachsender Frequenz sowohl zu- als auch abnehmen.

III. Eine Eigenfrequenz, die auf die Drehung oder Elliptizität Einfluß hat, muß auch die Refraktionen beeinflussen.

IV. Ein ungekoppelter Freiheitsgrad $i$ hat keinen Einfluß auf die Drehung und die Elliptizität, wohl aber auf die Doppelbrechung. Und zwar ist der Beitrag zur Differenz der Refraktionen

$$\frac{h'-h}{3N} = \frac{1}{2} f_1 \cdot \frac{e_h^2}{m_h} \left(\cos^2 \delta_i - \frac{1}{3}\right) \frac{1}{\omega_i^2 - \omega^2};$$

dieser Beitrag verschwindet, wenn die Richtung der ungekoppelten Schwingung mit der Molekelachse den aus

$$\cos^2 \delta_i = \tfrac{1}{3}$$

folgenden Winkel $\delta_i = 54^0\,44'$ bildet.

Ist der Winkel kleiner, so ist für $\omega_i > \omega$ der Beitrag positiv; ist der Winkel größer, so ist der Beitrag negativ. Annäherung der Schwingungsrichtung an die Molekelachse wirkt also bei ultravioletten Eigenschwingungen ($\omega_i > \omega$) auf positive Doppelbrechung ($n_e > n_o$, $h' > h$) hin, Abkehrung auf negative; bei ultraroten Eigenschwingungen ($\omega_i < \omega$) ist es umgekehrt.

V. Eine isotrop gebundene, koppelungsfreie Partikel trägt nichts zur Drehung, Elliptizität und Doppelbrechung bei; zu beiden Refraktionen liefert sie den Beitrag

$$N \frac{e_h^2}{m_h} \cdot \frac{1}{\omega_h^2 - \omega^2}.$$

VI. Sind sämtliche Partikel der Molekel ohne Koppelungen isotrop gebunden, wie die gewöhnliche Dispersionstheorie voraussetzt, so verhält sich die Substanz optisch isotrop und inaktiv auch bei anisotroper Verteilung.

Aus diesem Satze erhellt besonders deutlich die Tragweite unserer Grundannahmen.

VIII. Hat die Molekel eine Symmetrieebene oder ein Symmetriezentrum oder eine Drehspiegelachse, so ist $\Psi = 0$; wird oberhalb einer gewissen Temperatur die Substanz isotrop, so ist diese Phase optisch inaktiv, vorausgesetzt, daß der Molekularzustand sich beim Übergang nicht ändert. Wenn die Hauptachse der Molekel eine beliebige Lage zu den Symmetrieelementen hat, so kann $\Psi' \neq 0$, also die anisotrope Phase optisch aktiv sein. Jedenfalls ist dann

$$p' = -2p = f_1 \Psi' ,$$

und daraus folgt

$$(n_e^2 + 2)\,\delta' = -2\,(n_o^2 + 2)\,\delta .$$

Es besteht also eine Beziehung zwischen der Größe der Drehung und der Größe der Elliptizität.[1])

Wir kommen nachher auf diesen Umstand zurück (unter XIV).[2])

Hat die Molekel eine Symmetrieebene, die die Hauptachse enthält oder auf ihr senkrecht steht, so verschwinden die Drehung und die Elliptizität; im zweiten Falle ist auch noch der Parameter $\eta = 0$.

X. Bei vollständiger Parallelstellung der Molekeln ist die Doppelbrechung positiv ($h' > h$), wenn

$$\Phi' > \Phi ,$$

wenn also die longitudinalen, ultravioletten Eigenschwingungen überwiegen.

XI. Kommt dazu noch eine auf der Hauptachse senkrechte Symmetrieebene der Molekel, so tragen die transversalen Eigenschwingungen nur zum ordentlichen, die longitudinalen nur zum außerordentlichen Brechungsindex bei.

---

1) Vgl. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik (Leipzig, B. G. Teubner, 1906), II. Teil, Kap. II, § 5, p. 318.

2) Für feste Kristalle (Quarz) hat W. Voigt den Zusammenhang der Parameter der Drehung und der Elliptizität untersucht. — W. Voigt, Nachr. d. Kgl. Akad. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. 1903, p. 170.

XII. Wenn die Substanz vom isotropen Zustande, wo die beiden Brechungsindizes gleich sind und jeder von allen Eigenschwingungen beeinflußt wird, sich allmählich abkühlt, muß jene Sonderung der longitudinalen und transversalen Eigenschwingungen vor sich gehen, bis sie im Zustande der Sättigung vollständig ist.

XIII. Bei symmetrischer Verteilung der Molekelachsen ist $\eta = 0$.

XIV. In jedem Falle gelten die Relationen

$$\frac{1}{N}\left(2\frac{n_o^2-1}{n_o^2+2}+\frac{n_e^2-1}{n_e^2+2}\right)=\frac{\Phi}{N},$$

$$\frac{9}{N(n_o^2+2)}\left(\frac{2\delta}{n_e^2+2}+\frac{\delta'}{n_e^2+2}\right)=\frac{\Psi}{N},$$

wo die rechten Seiten von Dichte und Temperatur unabhängig sind.

Durch diese Sätze werden die üblichen Vorstellungen vom Bau der Molekel kristallinischer Flüssigkeiten teils bestätigt, teils genauer präzisiert. Einer quantitativen Prüfung sind bisher erst die Relationen XIV. unterzogen worden, vor allem die erste in noch weitergehendem Maße, als sie ursprünglich zu gelten brauchte. Wenn nämlich beim Übergang in die isotrope Phase die Molekel sich nicht ändert, sondern nur ein kleiner Dichtesprung eintritt, so ist die Refraktion der isotropen Phase nach (72), p. 213,

$$\frac{1}{N_i}\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}=\frac{1}{9}\sum_j\frac{\mathfrak{L}^{(j)^2}}{\omega_j^2-\omega^2}=\frac{\Phi}{3N}, \tag{99}$$

wo die rechte Seite dieselbe Funktion der Frequenz allein ist wie im anisotropen Zustande. Daraus folgt:

$$\frac{2\frac{n_o^2-1}{n_o^2+2}+\frac{n_e^2-1}{n_e^2+2}}{3\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}}=\frac{N}{N_i}=\frac{\varrho}{\varrho_i}, \tag{100}$$

wo $\varrho_i$, $\varrho$ die Dichten im isotropen und anisotropen Zustande sind. Der Dichtesprung muß in dem Sinne vor sich gehen, daß im anisotropen Zustande, wo die Molekeln geordnet und daher enger gepackt sind, die Dichte größer sein muß als im isotropen Zustande: $\varrho > \varrho_i$. Da der Dichtesprung sehr klein ist, so wird man erwarten, daß die aus den Brechungsindizes berechnete linke Seite nahezu gleich Eins, aber ein klein wenig größer ausfällt.

Diese Formel habe ich, gemeinsam mit Hrn. Stumpf[1]), in der Weise geprüft, daß wir zunächst die Größe

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$$

aus den Messungen als Temperaturfunktion bis nahe an den Umwandlungspunkt heran berechneten; diese Abhängigkeit ergab mit hinreichender Annäherung eine gerade Linie, deren Koeffizienten mittelst der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Dann wurde diese Gerade in das Gebiet der anisotropen Phase fortgesetzt (vgl. Fig. 4, die einer Arbeit von F. Stumpf[2]) entnommen ist und die Brechungsindizes von p-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester darstellt; die Refraktionen bieten ein ganz ähnliches Bild) und

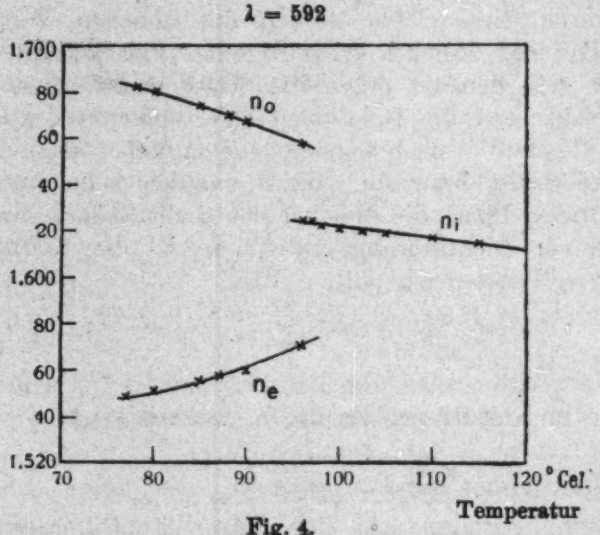



Fig. 4.

mit diesen extrapolierten Zahlen die linke Seite unserer Gleichung, die gleich $\varrho/\varrho_i$ sein soll, berechnet. Das Ergebnis zeigen die folgenden Tabellen.

---

1) M. Born u. F. Stumpf, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Phys.-math. Kl. 1916, p. 1043.

2) F. Stumpf, Inaug.-Diss. Göttingen 1911 und Ann. d. Phys. 37. p. 351. 1912.

*I. Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester.*

Messung der Brechungsindizes von W. Harz.[1])

Umwandlungstemperatur 124,4° C.

Brechungsindizes bei der Umwandlungstemperatur für Na-Licht ($\lambda = 589{,}3$):

$$n_o = 1{,}5605, \quad n_e = 1{,}7140, \quad n_i = 1{,}6112.$$

Tabelle 2.

| $t$ | $\varrho/\varrho_i$ |
|---|---|
| 80° | 0,988 |
| 90° | 0,990 |
| 100° | 0,993 |
| 110° | 0,995 |
| 124,4° | 0,998 |

Wir sehen, daß $\varrho/\varrho_i$ nicht konstant und auch nicht größer als Eins ist, sich aber bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur dem Werte 1 sehr stark annähert; die Differenz von 2 Promille liegt wohl nahe den Grenzen der Messungsgenauigkeit. In diesem Falle ist der Dichtesprung gemessen von F. Dickenschied[2]); er hat den außerordentlich kleinen Betrag

$$\varrho - \varrho_i = 0{,}0016 .$$

Wir können den Schluß ziehen, daß die Brechungsindizes sich so verhalten, als ob beim Phasenwechsel keine Änderung der Molekel eintritt.

*II. p-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester.*

Messung der Brechungsindizes von F. Stumpf.[3])

Umwandlungstemperatur 96° C.

Brechungsindizes bei der Umwandlungstemperatur für $\lambda = 592$:

$$n_o = 1{,}6583, \quad n_e = 1{,}5697, \quad n_i = 1{,}6247 .$$

1) Eine ältere Messung stammt von E. Dorn, Physik. Zeitschr. 11. p. 777. 1910; in der Veröffentlichung sind keine Zahlen mitgeteilt, sondern nur eine Figur. Hr. Prof. Dorn hat uns seinerzeit die Ergebnisse der in seinem Institute zu Halle gemachten Dissertation von Frl. W. Harz zur Verfügung gestellt.

2) F. Dickenschied, Inang. Diss. Halle 1908.

3) F. Strumpf, l. c.

Die Messungen sind im allgemeinen so gemacht, daß bei konstant gehaltener Temperatur die Dispersionskurven der Brechungsindizes (für 9 Farben) aufgenommen wurden; nur für eine Farbe ($\lambda = 592$) wurde die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes direkt gemessen. Diese letztere Messung, die in Fig. 4 dargestellt ist, entspricht am besten unserem Zwecke; wir stellen sie daher voran.

Tabelle 3.

$\lambda = 592$

| $t$ | $\varrho/\varrho_i$ |
|---|---|
| 77° | 1,0034 |
| 80 | 1,0039 |
| 85 | 1,0033 |
| 90 | 1,0040 |
| 96 | 1,0052 |

Bei den übrigen Messungen sind aus den für verschiedene Temperaturen aufgenommenen Dispersionskurven die einer Farbe entsprechenden Brechungsindizes als Funktionen der Temperatur entnommen.

Tabelle 4.

$\varrho/\varrho_i$

| $t$ \ $\lambda$ | 458 | 474 | 496 | 524 | 556 | 592 | 638 | 702 | 738 | Mittelwert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 75° | 0,9993 | 1,0068 | 1,0069 | 1,0075 | 1,0061 | 1,0077 | 1,0058 | 1,0090 | 1,0080 | 1,0063 |
| 80 | 1,0001 | 1,0064 | 1,0069 | 1,0072 | 1,0062 | 1,0078 | 1,0061 | 1,0069 | 1,0078 | 1,0062 |
| 85 | 1,0010 | 1,0058 | 1,0059 | 1,0069 | 1,0059 | 1,0060 | 1,0064 | 1,0067 | 1,0055 | 1,0057 |
| 90 | 1,0018 | 1,0062 | 1,0053 | 1,0066 | 1,0057 | 1,0067 | 1,0067 | 1,0058 | 1,0069 | 1,0057 |
| 95 | 1,0027 | 1,0080 | 1,0084 | 1,0063 | 1,0080 | 1,0080 | 1,0080 | 1,0072 | 1,0064 | 1,0069 |

Man sieht, daß tatsächlich $\varrho/\varrho_i$ immer um einige Promille größer als Eins ist, bis auf eine einzige Ausnahme. Ein regelmäßiger Gang ist weder in den Einzelwerten, noch in den Mittelwerten über die Wellenlängen zu erkennen; das Gesamtmittel

$$\varrho/\varrho_i = 1{,}0062$$

entspricht daher mit einiger Wahrscheinlichkeit dem wirk-

lichen Dichtesprunge; eine Messung desselben liegt nicht vor. Es scheint hieraus hervorzugehen, daß die Molekel dieser Substanz bei der Umwandlung keine Veränderung erfährt. Um so merkwürdiger ist, daß die dann notwendig geltende Beziehung zwischen den Parametern der Drehung und der Elliptizität (Satz VIII) nach Messungen von Stumpf nicht erfüllt zu sein scheint. Bezeichnen wir die Elliptizität mit $k$, die Drehung in Graden mit $\vartheta$, so würde jene Relation mit hinreichender Annäherung die Gleichung

$$\vartheta = \frac{720\,(n_o - n_e)}{\lambda}\,k$$

liefern; nach den allerdings nur vorläufigen Messungen von Stumpf ist für $\lambda = 5{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm $k$ von der Größenordnung 0,01, während $n_o - n_e$ etwa gleich 0,1 ist. Daraus würde $\vartheta =$ ca. 1000° pro Millimeter folgen, während tatsächlich diese Substanz eine 10—20mal größere Drehung zeigt. Dieser Umstand scheint dafür zu sprechen, daß doch beim Phasenwechsel gewisse Änderungen in der Molekel vor sich gehen, die zwar den Brechungsindex nicht merklich beeinflussen, wohl aber die Effekte der optischen Aktivität. Diese ist nämlich ein sehr feines Reagens auf Strukturänderungen. Denn selbst eine Drehung von 10000° entspricht nach der Formel

$$\vartheta = \frac{\omega}{2c}\,(n_- - n_+)$$

nur einer (zirkularen) Doppelbrechung $n_- - n_+ = 0{,}003$, ein Betrag, der als gewöhnliche Doppelbrechung nahe der Grenze der Meßgenauigkeit liegt. Die Gültigkeit der Formel (100) beweist also nur, daß keine ganz groben Veränderungen der Molekel bei der Phasenänderung eintreten.

### *III. Cholesterylphenylcarbonat.*

Messung der Brechungsindizes von Ch. Baestlein.[1])

Umwandlungstemperatur 102° C.

Brechungsindizes bei der Umwandlungstemperatur für Na-Licht ($\lambda = 589{,}3$):

$$n_o = 1{,}5135, \quad n_e = 1{,}4961, \quad n_i = 1{,}5066\,.$$

1) Ch. Baestlein, Inaug.-Diss. Halle 1912.

Tabelle 5.

$\varrho/\varrho_i$

| $t$ \ $\lambda$ | 435,7 | 546,1 | 589,3 | 670,8 | Mittelwert |
|---|---|---|---|---|---|
| 75° | 0,9994 | 1,0013 | 1,0017 | 1,0000 | 1,0006 |
| 80 | — | 1,0016 | — | 1,0002 | 1,0009 |
| 85 | 1,0001 | 1,0018 | 1,0019 | 1,0003 | 1,0010 |
| 90 | — | 1,0018 | — | 1,0005 | 1,0012 |
| 95 | 1,0004 | 1,0018 | 1,0019 | 1,0004 | 1,0011 |
| 101 | 1,0006 | 1,0022 | 1,0009 | 1,0007 | 1,0011 |

Auch hier ergibt sich wieder ein nur um 1 Promille die Einheit übersteigender Wert von $\varrho/\varrho_i$.

*IV. Nitrobenzoesaures Cholesteryl.*

Messung der Brechungsindizes von W. Kreide.[1])
Umwandlungstemperatur 140° C.
Brechungsindizes bei der Umwandlungstemperatur für Na-Licht ($\lambda = 589{,}3$):

$$n_o = 1{,}5116, \quad n_e = 1{,}4929, \quad n_i = 1{,}5039 .$$

Tabelle 6.

$\varrho/\varrho_i$

| $t$ \ $\lambda$ | 436 | 546 | 589 | 671 |
|---|---|---|---|---|
| 90° | 0,9993 | 0,9942 | 1,0014 | 0,9997 |
| 100 | 0,9992 | 0,9954 | 1,0014 | 0,9997 |
| 110 | 0,9993 | 0,9964 | 1,0016 | 0,9997 |
| 120 | 1,0001 | 0,9978 | 1,0022 | 0,9999 |
| 130 | 1,0005 | 0,9992 | 1,0017 | 1,0002 |
| 140 | 1,0014 | 1,0010 | 1,0020 | 1,0005 |

Hier sind einige Werte bei tieferen Temperaturen kleiner als Eins; aber an der Umwandlungstemperatur wird die Eins bei allen vier Farben um ca. 1 Promille überstiegen. Also scheinen auch bei dieser Substanz die Molekel bei der Umwandlung erhalten zu bleiben.

---

Substanzen, die sich wie die hier angeführten verhalten, wird man als „normale" zu bezeichnen haben. Es gibt aber auch anormale Substanzen, bei denen unsere Beziehung zwischen

1) W. Kreide, Inaug.-Diss. Halle 1914. Hr. Prof. Dorn hat uns diese vor der Veröffentlichung übersandt.

den Brechungsindizes nicht gilt. So sind z. B. nach L. Oberländer[1]) die Brechungsindizes $n_o$ und $n_e$ von n-buttersaurem Natrium beide größer als $n_i$. Bei diesem Stoffe verläuft aber auch die Dichte anormal; während die Regel ist, daß die Dichte in beiden Phasen mit fallender Temperatur ziemlich linear ansteigt und bei der Umwandlung eine kleine sprungweise Vergrößerung erfährt, hat sie hier beim Umwandlungspunkt ein spitzes Maximum, nimmt dann mit fallender Temperatur stetig bis zu einem Minimum ab und steigt dann erst ziemlich linear wieder an. Das kann nur durch molekulare Umwandlung erklärt werden; Oberländer erinnert selbst an die Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Wassers.

---

Man kann nun auch versuchen, das elektrische Moment der Molekel zu berechnen unter der Annahme, daß dieses allein das Bestreben nach Parallelrichtung hervorruft. Nach (93), p. 224, ist dazu nur nötig, die charakteristische Temperatur $\Theta$ zu bestimmen. Dies kann aus dem Verlaufe der einzelnen Brechungsindizes geschehen. Nach (98), p. 228, und (87), p. 197, ist:

$$\frac{1}{N}\frac{n_o^2-1}{n_o^2+2} = \frac{k}{3N} = \frac{1}{3N}\left(\Phi - \frac{1}{2}f_1(\Phi' - \Phi)\right),$$

und nach (99), p. 231:

$$\frac{1}{N_i}\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2} = \frac{\Phi}{3N}.$$

Daraus folgt durch Division

$$\frac{N_i}{N}\frac{\frac{n_o^2-1}{n_o^2+2}}{\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}} = 1 - \frac{1}{2}f_1\frac{\Phi'-\Phi}{\Phi};$$

setzen wir hier für $f_1$ den Ausdruck (94′), p. 225, ein, so erhalten wir

$$\frac{\frac{n_o^2-1}{n_o^2+2}}{\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}} - \frac{\varrho}{\varrho_i} = C\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) = at + b. \tag{101}$$

Dabei bedeutet $t$ die Celsiustemperatur; für $\varrho_i/\varrho$ ist der vorher gefundene, nahezu von der Temperatur unabhängige Mittelwert zu setzen. Sodann ist

$$C = \frac{1}{2}\frac{\varrho}{\varrho_i}\left(1 - \frac{\Phi'}{\Phi}\right) \tag{102}$$

---

1) L. Oberländer, Inaug.-Diss. Halle 1914.

von der Dichte und Temperatur unabhängig. Wir können also versuchen, den Ausdruck linker Hand als lineare Funktion der Celsiustemperatur $t$ darzustellen und mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Koeffizienten $a$, $b$ bzw. $C$, $\Theta$ zu berechnen. Nicht bei allen vier eben behandelten Substanzen gelingt das; in den Fällen I und III ergeben sich deutlich gekrümmte Kurven. In den Fällen II und IV aber wird die Hypothese der Dipole gut bestätigt, wie die folgenden Tabellen zeigen.

*II. p-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester.*

Wir fanden oben den Mittelwert $\varrho/\varrho_i = 1{,}0062$. Benutzen wir die erste Messungsreihe für $\lambda = 592$, so ergibt sich

$$a = -8{,}56 \cdot 10^{-4}, \quad b = 0{,}1228,$$
$$C = b - 273\,a = 0{,}3565,$$
$$\Theta = 273 - \frac{b}{a} = 273 + 143{,}5 = 416{,}5^0.$$

Den Grad der Übereinstimmung zeigt die folgende Tabelle, in der die beobachteten und die mit diesen Konstanten berechneten Werte des Ausdruckes (101) sowie ihre Differenzen eingetragen sind.

Tabelle 7.
$\lambda = 592$

| $t$ | beob. | ber. | Diff. |
|---|---|---|---|
| 77° | 0,0558 | 0,0569 | −0,0011 |
| 80 | 0,0549 | 0,0543 | −0,0006 |
| 85 | 0,0501 | 0,0501 | −0,0000 |
| 88 | 0,0486 | 0,0475 | −0,0011 |
| 90 | 0,0465 | 0,0458 | −0,0007 |
| 96 | 0,0395 | 0,0406 | +0,0011 |

Aus den übrigen Messungen ergeben sich für die verschiedenen Wellenlängen folgende Konstanten:

Tabelle 8.

| $\lambda$ | $-a \cdot 10^4$ | $b$ | $\Theta$ | $C$ |
|---|---|---|---|---|
| 458 | 8,99 | 0,1319 | 420° | 0,3773 |
| 474 | 9,34 | 0,1381 | 421 | 0,3931 |
| 496 | 9,59 | 0,1381 | 417 | 0,3999 |
| 524 | 9,54 | 0,1358 | 415 | 0,3962 |
| 556 | 8,26 | 0,1223 | 421 | 0,3478 |
| 592 | 9,23 | 0,1294 | 413 | 0,3814 |
| 638 | 8,04 | 0,1170 | 419 | 0,3365 |
| 702 | 9,87 | 0,1316 | 406 | 0,4011 |
| 738 | 9,19 | 0,1258 | 410 | 0,3767 |

Der Mittelwert dieser $\Theta$ ist 415,7°, was mit dem aus der ersten Messungsreihe gewonnenen Werte 416,5° gut übereinstimmt. Der Anschluß der mit diesen Konstanten berechneten Werte an die Beobachtungen ist ausreichend; der Fehler übersteigt selten 2 Proz.

Nach der chemischen Formel $O_2C_{22}H_{22}N_2$ ergibt sich das Molekulargewicht $\mu = 546$. Daraus und aus dem Mittelwerte $\Theta = 416°$ berechnet sich das Moment der Molekel nach (93) zu

$$|\mathfrak{M}| = 5{,}96 \cdot \frac{1}{\sqrt{\varrho}} 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.},$$

wobei $\varrho$ wohl nicht sehr von Eins verschieden sein wird.

### *IV. Nitrobenzoesaures Cholesteryl.*

Da das Dichteverhältnis nach Tab. 6 mit wachsender Temperatur etwas ansteigt und erst dicht vor der Umwandlung den Wert 1 übersteigt, benutzen wir den Mittelwert der bei 140° geltenden Zahlen, $\varrho/\varrho_i = 1{,}0012$. Damit bekommt man folgende Tabelle:

Tabelle 9.

| $\lambda$ | $-a \cdot 10^4$ | $b$ | $\Theta$ | $C$ |
|---|---|---|---|---|
| 436 | 0,718 | 0,0198 | 547° | 0,0394 |
| 546 | 1,110 | 0,0251 | 499 | 0,0554 |
| 589 | 0,827 | 0,0217 | 536 | 0,0443 |
| 671 | 0,767 | 0,0213 | 550 | 0,0422 |

Die Genauigkeit der Darstellung zeigt die folgende Übersicht:

Tabelle 10.

| | $\lambda = 436$ | | | $\lambda = 546$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. |
| 90° | 0,0130 | 0,0133 | +0,0003 | 0,0149 | 0,0151 | +0,0002 |
| 100 | 0,0127 | 0,0126 | −0,0001 | 0,0142 | 0,0140 | −0,0002 |
| 110 | 0,0123 | 0,0119 | −0,0004 | 0,0130 | 0,0129 | −0,0001 |
| 120 | 0,0113 | 0,0111 | −0,0002 | 0,0119 | 0,0118 | −0,0001 |
| 130 | 0,0104 | 0,0104 | 0,0000 | 0,0107 | 0,0107 | 0,0000 |
| 140 | 0,0094 | 0,0097 | +0,0003 | 0,0092 | 0,0095 | +0,0003 |

Tabelle 10 (Fortsetzung).

| | $\lambda = 589$ | | | $\lambda = 671$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | beob. | ber. | Diff. | beob. | ber. | Diff. |
| 90° | 0,0143 | 0,0143 | 0,0000 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0000 |
| 100 | 0,0135 | 0,0134 | −0,0001 | 0,0137 | 0,0136 | −0,0001 |
| 110 | 0,0125 | 0,0126 | +0,0001 | 0,0129 | 0,0128 | −0,0001 |
| 120 | 0,0115 | 0,0118 | +0,0003 | 0,0119 | 0,0121 | +0,0002 |
| 130 | 0,0112 | 0,0110 | −0,0002 | 0,0113 | 0,0113 | 0,0000 |
| 140 | 0,0104 | 0,0101 | −0,0003 | 0,0105 | 0,0105 | 0,0000 |

Aus der Formel $C_{34}H_{49}O_4N$ ergibt sich das Molekulargewicht $\mu = 537$; daraus und aus dem Mittelwerte $\Theta = 533°$ berechnet sich das Moment nach (93), p. 224, zu:

$$|\mathfrak{M}| = 6{,}68 \cdot 10^{-18} \frac{1}{\sqrt{\varrho}} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Zum Vergleiche setze ich die Werte des Moments für einige organische Flüssigkeiten nach Debye[1]) hin.

Tabelle 11.

| Name | Chem. Formel | $\lvert\mathfrak{M}\rvert$ |
|---|---|---|
| Methylalkohol . . | $CH_3 . OH$ | $3{,}4 . 10^{-19}$ |
| Amylalkohol . . . | $C_5H_{11} . OH$ | $7{,}9 . 10^{-19}$ |
| Wasser . . . . . | $H . OH$ | $5{,}7 . 10^{-19}$ |
| Äthyläther . . . . | $C_2H_5 . O . C_2H_5$ | $11{,}8 . 10^{-19}$ |
| Nitrobenzol . . . | $C_6H_5 . NO_2$ | $5{,}7 . 10^{-19}$ |

Die von uns gefundenen Werte von $|\mathfrak{M}|$ für die beiden kristallinischen Flüssigkeiten sind ca. 5mal so groß als die größte der angeführten Zahlen; das entspricht der viel komplizierteren, kettenartigen, chemischen Formel, die auf eine sehr lange Molekel hinweist.

1) P. Debye, Phys. Zeitschr. 13. p. 97. 1912.

(Eingegangen 25. Oktober 1917.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

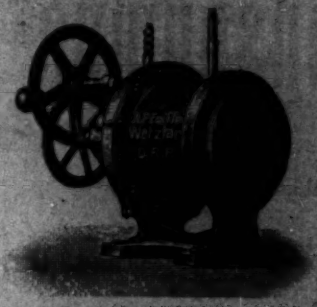
# Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

**Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.**

**Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.**

## Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.



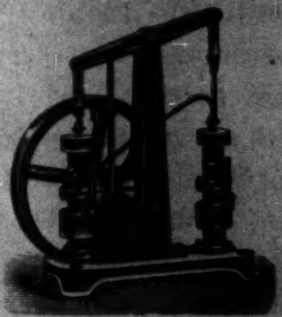
System Gaede, D.R.P. angemeldet

**Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.**

**Neukonstruktionen nach Angabe.**

**Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.**

**Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.**



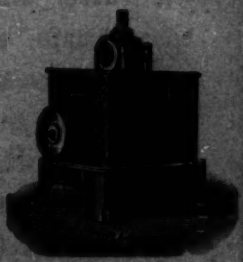
**Alle Arten von Luftpumpen:**

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

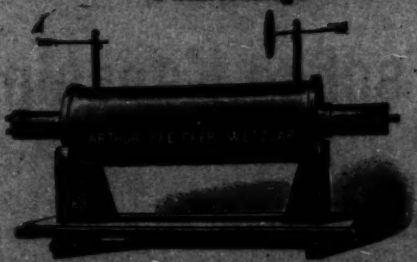
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



**Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge**

Eingetragene Fabrik-Marke



**Induktoren mit Demonstrationsschaltung.**

**Alle Nebenapparate.**

**Listen auf Verlangen!**

# Inhalt.


Seite

1. A. Einstein. Prinzipielles zur allgemeinen Relativitätstheorie 241
2. J. Holtsmark. Über den Intensitätsverlauf in Serienspektren bei der Erregung mit Kathodenstrahlen . . . . . 245
3. Wilhelm John. Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft . . . . . 299



Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 4.

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 55.

## 1. *Prinzipielles zur allgemeinen Relativitätstheorie;* von *A. Einstein.*

Eine Reihe von Publikationen der letzten Zeit, insbesondere die neulich in diesen Annalen 53. Heft 16 erschienene scharfsinnige Arbeit von Kretschmann, veranlassen mich, nochmals auf die Grundlagen der allgemeinen Relativitätstheorie zurückzukommen. Dabei ist es mein Ziel, lediglich die Grundgedanken herauszuheben, wobei ich die Theorie als bekannt voraussetze.

Die Theorie, wie sie mir heute vorschwebt, beruht auf drei Hauptgesichtspunkten, die allerdings keineswegs voneinander unabhängig sind. Sie seien im folgenden kurz angeführt und charakterisiert und hierauf im nachfolgenden von einigen Seiten beleuchtet:

a) *Relativitätsprinzip:* Die Naturgesetze sind nur Aussagen über zeiträumliche Koinzidenzen; sie finden deshalb ihren einzig natürlichen Ausdruck in allgemein kovarianten Gleichungen.

b) *Äquivalenzprinzip:* Trägheit und Schwere sind wesensgleich. Hieraus und aus den Ergebnissen der speziellen Relativitätstheorie folgt notwendig, daß der symmetrische „Fundamentaltensor" ($g_{\mu\nu}$) die metrischen Eigenschaften des Raumes, das Trägheitsverhalten der Körper in ihm, sowie die Gravitationswirkungen bestimmt. Den durch den Fundamentaltensor beschriebenen Raumzustand wollen wir als „$G$-Feld" bezeichnen.

c) *Machsches Prinzip*[1]: Das $G$-Feld ist *restlos* durch die Massen der Körper bestimmt. Da Masse und Energie nach

1) Bisher habe ich die Prinzipe a) und c) nicht auseinandergehalten, was aber verwirrend wirkte. Den Namen „Machsches Prinzip" habe ich deshalb gewählt, weil dies Prinzip eine Verallgemeinerung der Machschen Forderung bedeutet, daß die Trägheit auf eine Wechselwirkung der Körper zurückgeführt werden müsse.

den Ergebnissen der speziellen Relativitätstheorie das Gleiche sind und die Energie formal durch den symmetrischen Energietensor ($T_{\mu\nu}$) beschrieben wird, so besagt dies, daß das $G$-Feld durch den Energietensor der Materie bedingt und bestimmt sei.

Zu a) bemerkt Hr. Kretschmann, das so formulierte Relativitätsprinzip sei keine Aussage über die physikalische Realität, d. h. über den *Inhalt* der Naturgesetze, sondern nur eine Forderung bezüglich der mathematischen *Formulierung*. Da nämlich die gesamte physikalische Erfahrung sich nur auf Koinzidenzen beziehe, müsse es stets möglich sein, Erfahrungen über die gesetzlichen Zusammenhänge dieser Koinzidenzen durch allgemein kovariante Gleichungen darzustellen. Er hält es deshalb für nötig, einen anderen Sinn mit der Relativitätsforderung zu verbinden. Ich halte Hrn. Kretschmanns Argument für richtig, die von ihm vorgeschlagene Neuerung jedoch nicht für empfehlenswert. Wenn es nämlich auch richtig ist, daß man jedes empirische Gesetz in allgemein kovariante Form muß bringen können, so besitzt das Prinzip a) doch eine bedeutende heuristische Kraft, die sich am Gravitationsproblem ja schon glänzend bewährt hat und auf folgendem beruht. Von zwei mit der Erfahrung vereinbarten theoretischen Systemen wird dasjenige zu bevorzugen sein, welches vom Standpunkte des absoluten Differentialkalküls das einfachere und durchsichtigere ist. Man bringe einmal die Newtonsche Gravitationsmechanik in die Form von absolut kovarianten Gleichungen (vierdimensional) und man wird sicherlich überzeugt sein, daß das Prinzip a) diese Theorie zwar nicht theoretisch, aber praktisch ausschließt!

Das Prinzip b) hat den Ausgangspunkt der ganzen Theorie gebildet und erst die Aufstellung des Prinzipes a) mit sich gebracht; es kann sicherlich nicht verlassen werden, solange man am Grundgedanken des theoretischen Systems festhalten will

Anders ist es mit dem „Machschen Prinzip“ c); die Notwendigkeit, an diesem festzuhalten, wird keineswegs von allen Fachgenossen geteilt, ich selbst aber empfinde seine Erfüllung als unbedingt notwendig. Nach c) darf gemäß den Gravitations-Feldgleichungen kein $G$-Feld möglich sein ohne Materie. Das Postulat c) hängt offenbar aufs engste mit der Frage nach der zeiträumlichen Struktur des Weltganzen zusammen; denn an

der Erzeugung des $G$-Feldes werden alle Massen der Welt teilhaben.

Als allgemein kovariante Feldgleichungen der Gravitation hatte ich zunächst vorgeschlagen

$$G_{\mu\nu} = -\varkappa\left(T_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} T\right), \tag{1}$$

wobei zur Abkürzung

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\tau} g^{\sigma\tau} (\mu\sigma, \tau\nu)$$

gesetzt ist. Diese Feldgleichungen erfüllen aber das Postulat c) nicht; denn sie lassen die Lösung zu

$$g_{\mu\nu} = \text{konst.} \quad (\text{für alle } \mu \text{ und } \nu),$$
$$T_{\mu\nu} = 0 \qquad (\text{für alle } \mu \text{ und } \nu).$$

Nach den Gleichungen (1) wäre also im Widerspruch mit dem Machschen Postulat ein $G$-Feld denkbar ohne jede erzeugende Materie.

Das Postulat c) wird aber — soweit meine bisherige Einsicht reicht — erfüllt durch die aus (1) durch Hinzufügung des „$\lambda$-Gliedes" gebildeten Feldgleichungen[1])

$$G_{\mu\nu} - \lambda g_{\mu\nu} = -\varkappa\left(T_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} T\right). \tag{2}$$

Ein singularitätenfreies Raum-Zeit-Kontinuum mit überall verschwindendem Energietensor der Materie scheint es nach (2) nicht zu geben. Die einfachste nach (2) denkbare Lösung ist eine statische, in den räumlichen Koordinaten sphärische bzw. elliptische Welt mit gleichmäßig verteilter, ruhender Materie. Man kann sich so aber nicht nur eine Welt *gedanklich konstruieren*, welche dem Machschen Postulat entspricht; man kann sich vielmehr vorstellen, daß unsere wirkliche Welt durch die eben genannte sphärische approximiert wird. In unserer Welt ist zwar die Materie nicht gleichmäßig verteilt, sondern in einzelnen Himmelskörpern konzentriert, nicht ruhend, sondern in (gegen die Lichtgeschwindigkeit langsamer) relativer Bewegung begriffen. Aber es ist sehr wohl möglich, daß die mittlere, („natürlich gemessene") räumliche Dichte der Materie,

1) Kosmologische Betrachtungen zur allgemeinen Relativitätstheorie. Berl. Ber. 1917, S. 142.

genommen für Räume, die sehr viele Fixsterne umspannen, eine nahezu konstante Größe in der Welt ist. In diesem Falle *müssen* die Gleichungen (1) durch ein Zusatzglied vom Charakter des $\lambda$-Gliedes ergänzt werden; es muß dann die Welt in sich geschlossen sein, und ihre Geometrie weicht von der eines sphärischen bzw. elliptischen Raumes nur wenig und nur lokal ab, wie etwa die Gestalt der Erdoberfläche von der eines Ellipsoides abweicht.

(Eingegangen 6. März 1918.)

## 2. *Über den Intensitätsverlauf in Serienspektren bei der Erregung mit Kathodenstrahlen;* von *J. Holtsmark.*

### 1. Einleitung.

§ 1. Die Intensitätsverteilung in den Spektralserien ist mehrfach untersucht worden, und dann namentlich in der Wasserstoffserie, welche wohl als die einfachste Spektralserie anzusehen ist. Subjektive Messungen des Wasserstoffspektrums in Geisslerröhren wurden schon früh gemacht, u. a. von Ferry[1]), Langenbach[2]), Berndt[3]) und Waetzmann[4]), neuerdings auch von Nutting u. Tugman[5]) und von Jolly[6]). Alle diese Messungen beziehen sich auf das relative Verhältnis der drei oder vier ersten Serienlinien des Wasserstoffs; die Resultate sind aber zum Teil abweichend. Während Berndt und Waetzmann finden, daß das Intensitätsverhältnis von $H_\alpha/H_\beta$ mit steigender Belastung abnimmt, finden Nutting u. Tugman das Entgegengesetzte. Die ersteren Forscher finden auch eine Zunahme des genannten Intensitätsverhältnisses bei steigendem Druck.

Die Unstimmigkeit ist wohl einfach dadurch zu erklären, daß bei den Messungen verschiedene Entladungsformen verwendet wurden. Konen u. Jungjohann[7]) haben daher auf die Bedenklichkeiten hingewiesen, die man gegen die Induktorentladung haben muß, und haben eine Gleichstromröhre konstruiert, mit welcher sie eine Reihe von Messungen gemacht haben. Es zeigte sich, daß bei genügend kleinem Drucke die

1) R. Ferry, Phys. Rev. 7. p. 1 u. 296. 1898.
2) A. Langenbach, Ann. d. Phys. 10. p. 789. 1903.
3) G. Berndt, Ann. d. Phys. 12. p. 1104. 1903.
4) E. Waetzmann, Ann. d. Phys. 14. p. 772. 1904.
5) P. G. Nutting u. O. Tugman, Bull of the Bur. of Stan. 7. p. 49. 1911.
6) E. Jolly, Phil. Mag. 26. p. 801. 1913.
7) H. Konen u. J. Jungjohann, Verh. d. D. Physik. Ges. 13. p. 128. 1911.

Intensitäten der drei ersten Serienlinien proportional zu der Stromstärke sind. Jedoch wurden so große Stromdichten verwendet, daß die Absorption beträchtlich war; es wurde also nicht die Emission einer unendlich dünnen Schicht gemessen, und außerdem ist es wohl nicht unwahrscheinlich, daß man bei derartig hohen Stromdichten (1,4—14 Amp. pro Quadratzentimeter) eine kompliziertere, bogenähnliche Entladungsform hat.

Alle die genannten Untersuchungen wurden auf subjektivem Wege gemacht, was eine beträchtliche Lichtstärke nötig macht. Damit erhält man aber notwendig zwei Faktoren mit, die die Erscheinung verwickelter machen: erstens wird die Absorption im leuchtenden Gase bedeutend, und zweitens wird die Erregung nicht mehr so einfach. Man kann daher erst erwarten, die elementaren Vorgänge untersuchen zu können, wenn man eine möglichst einfache Erregungsart verwendet, und dann die Emission einer annähernd unendlich dünnen Schicht mißt, so daß die Absorption keinen Einfluß hat.

§ 2. Diesen beiden Bedingungen genügt wohl am besten die Erregung mit schwachen Kanal- und Kathodenstrahlen bei niedrigen Drucken. Die Intensitätsverhältnisse bei der Lichterregung von Kanalstrahlen sind mehrfach untersucht worden, so von Stark[1]), Paschen[2]), Stark u. Steubing[3]), Lunkenheimer[4]), Vegard[5]) und kürzlich von v. Hirsch[6]). Die von Vegard unter möglichster Ausschaltung aller störenden Einflüsse ausgeführten photographisch-photometrischen Messungen ergaben u. a., daß das Intensitätsverhältnis von $H_\alpha$ und $H_\beta$ in der „ruhenden" und in der „bewegten" Intensität des Dopplerstreifens verschieden ist. Weiter ist das genannte Verhältnis in beiden Fällen *unabhängig von der Spannung*, und das Intensitätsverhältnis in der *bewegten* Intensität ist ziemlich stark abhängig von dem Drucke. Eine Änderung des Intensitätsverhältnisses in der *ruhenden* Intensität mit dem Drucke konnte dagegen nicht bemerkt werden.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **21**. p. 434. 1906.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**. p. 423. 1907.

3) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. **26**. p. 918. 1908; **28**. p. 974. 1909.

4) F. Lunkenheimer, Ann. d. Phys. **36**. p. 134. 1911; **37**. p. 823. 1912.

5) L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**. p. 111. 1912.

6) R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. **49**. p. 851. 1916.

v. Hirsch schließt aus seinen Versuchen, daß der von Vegard gefundene „Druckeffekt" in der bewegten Intensität nur eine sekundäre Folge der Umladungserscheinungen ist, in genügendem Abstande von der Kathode findet er keinen Druckeffekt. Wie Vegard[1]) dazu bemerkte, ist die von v. Hirsch angewendete Methode der Intensitätsvergleichung nicht einwandfrei; bei richtiger Interpretation werden sogar die Vegardschen Resultate durch v. Hirschs Messungen gestützt. Vegard gibt gleichzeitig eine Erklärung der von ihm gefundenen Tatsachen, die sich auf die Bohrsche Theorie gründet, und auf welche wir später zurückkommen werden.

§ 3. Im Anschlusse an die oben mitgeteilten Messungen über Kanalstrahlen hat Vegard[2]) auch die Intensitätsverteilung in der Balmerserie des negativen Glimmlichtes in einer gewöhnlichen Entladungsröhre bei verschiedenen Drucken gemessen. Er findet auch hier einen Druckeffekt, d. h. bei steigendem Drucke wird $H_\alpha$ relativ stärker gegen $H_\beta$, jedoch findet er die größte Änderung bei Drucken von ca. 0,18—1 mm; oberhalb 1 mm Druck ändert sich das Intensitätsverhältnis nicht mehr merkbar. Die Änderung betrug ca. 40 Proz. von 0,18 auf 1 mm. Wie wir später sehen werden, ist dies viel mehr, als unsere Messungen über den Druckeffekt bei Kathodenstrahlen ergeben; demnach dürfte die Änderung rund 20 Proz. bei derselben Druckerhöhung betragen. Deshalb ist die von Vegard später gegebene Erklärung hierfür wohl die richtige; er meint, daß die Änderung eine sekundäre Folge der verschiedenen Geschwindigkeiten der Kathodenstrahlen des Glimmlichtes bei den verschiedenen Drucken ist. Denn die Kathodenstrahlen des Glimmlichtes entstehen in der Schicht des Leuchtens selbst; sie haben daher Geschwindigkeiten von Null an. Durch das Feld in der Glimmschicht werden sie beschleunigt, bis sie mit einer Gasmolekel zusammenstoßen und Licht erregen. Je länger sie ohne Stoß fallen können, um so mehr Energie erhalten sie, d. h. sie werden nach und nach befähigt, die Serienlinien zu erregen, zuerst $H_\alpha$, dann $H_\beta$ usw.; denn zur Erregung brauchen bekanntlich nach Bohr diese Linien eine mit der Ordnungszahl wachsende Energie. Bei kleinem Gasdrucke ist die Wahr-

1) L. Vegard, Ann. d Phys. **52**. p. 72. 1917.
2) L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**. p. 111. 1912.

scheinlichkeit, daß ein Elektron genügend Energie erhält, um alle Linien erregen zu können, größer als bei hohem Druck; daher werden bei hohem Druck vorzugsweise die röteren Linien erregt.

Für das positive Licht konnte Vegard keine Änderung in der Intensitätsverteilung feststellen.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich über Versuche mit reiner Kathodenstrahlenerregung berichtet, welche in Würzburg unter Leitung des Hrn. W. Wien angestellt worden waren. Es wurde das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ und $H_\gamma$ auf photographischem Wege bei verschiedener Geschwindigkeit der erregenden Kathodenstrahlen sowie bei verschiedenen Drucken gemessen, und es zeigte sich, daß dieses Verhältnis unabhängig von der Geschwindigkeit der Strahlen war, aber abhängig vom Gasdruck. Das erstere, zunächst etwas auffallende Resultat, stand in gutem Zusammenhange mit den Versuchen von Gehrcke u. Seeliger[2]) und von Rau[3]), welche zeigen, daß die Linien $H_\alpha$, $H_\beta$ usw. erst bei einer gewissen Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen erregt werden, und zwar ist diese kritische Geschwindigkeit verschieden für jede Linie, $H_\beta$ wird erst bei einer etwas höheren Geschwindigkeit als $H_\alpha$ erregt, $H_\gamma$ kommt erst bei einer noch etwas höheren Geschwindigkeit als $H_\beta$ usw. Die Linien setzen aber *mit voller Stärke* ein, wenn die nötige Geschwindigkeit erreicht ist; das Fehlen jeglicher Änderung des Intensitätsverhältnisses mit der Spannung oberhalb dieser Grenze steht hiermit in guter Übereinstimmung. In den Versuchen von Rau traten die Linien innerhalb eines Spielraumes von einem oder zwei Zehntel Volt ein und erreichten sehr schnell ihre volle Stärke. Ganz plötzlich können sie natürlich nicht auftreten, weil die Elektronen von der verwendeten Wehneltkathode immer eine etwas verschiedene Austrittsspannung haben, so daß die Strahlen nicht alle genau dieselbe Geschwindigkeit haben.

Die genannten Resultate zeigen, daß von einer auch nur qualitativen Anwendung des Wienschen Verschiebungsgesetzes, etwa so, daß die Geschwindigkeit oder die Energie der Strahlen

1) J. Holtsmark, Physik. Zeitschr. 15. p. 605. 1914.

2) E. Gehrcke u. R. Seeliger, Verh. d. D. Physik. Ges. 14. p. 335, 1023. 1912.

3) H. Rau, Sitzungsber. d. Physik. Med. Ges. Würzburg 1914.

an Stelle der Temperatur träte, bei der Lichterregung durch Kathodenstrahlen keine Rede sein kann.

§ 4. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, den gefundenen Druckeffekt womöglich quantitativ zu verfolgen und seine möglichen Ursachen etwas aufzuklären. Als solche könnten von vornherein verschiedene in Betracht kommen, wie die folgenden Überlegungen zeigen.

1. Man könnte annehmen, daß der Druckeffekt von minimalen Spuren von Verunreinigungen herrühre, die bei den verschiedenen Drucken etwa in verschiedener Menge vorhanden wären. Besonders wäre der Sauerstoff in dieser Hinsicht verdächtig, weil er immer in Spuren vorhanden ist, und weil er bekanntlich einen sehr großen Einfluß auf die allgemeine Entladung in einem Geisslerrohre ausübt.[1]) Es mußten also Versuche gemacht werden, wo der Sauerstoff nach Möglichkeit ausgeschaltet war, und es mußte der eventuelle Einfluß von Sauerstoffzusatz zum Wasserstoff untersucht werden.

2. Weiter ließe sich der Druckeffekt erklären durch Überlagerung von positivem Lichte oder durch Licht von langsamen sekundären Elektronen über das von den schnellen Elektronen erregte Licht. Denn wenn das so überlagerte Licht bei verschiedenen Drucken in verschiedener Menge auftritt so wird das eine Änderung des Intensitätsverhältnisses zweier Serienlinien herbeiführen. Wie Vegard[2]) gezeigt hat, ist nämlich die Intensitätsverteilung verschieden im positiven Lichte und im negativen Glimmlichte, das wesentlich aus Kathodenstrahlen besteht; und die langsamen sekundären Elektronen müssen je nach ihrer Geschwindigkeitsverteilung verschiedene Intensitätsverteilung in den Serienlinien erregen, und zwar auch verschieden von der von Kathodenstrahlen höherer Spannung hervorgebrachten Intensitätsverteilung. Folglich muß eine wechselnde Zumischung von diesen beiden Erregungsarten eine Änderung des Intensitätsverhältnisses bewirken.

3. Als dritte Erklärungsmöglichkeit kommt die Wirkung von Absorption in Frage. Jedoch müssen wir diese Möglichkeit gleich ausschalten; denn die Schichtdicke des leuch-

1) Vgl. z. B. P. Lewis, Ann. d. Phys. 69. S. 398. 1899.
2) L. Vegard, l. c. p. 111.

tenden Gases, die bei diesen Versuchen in Frage kommt, ist nicht mehr wie 2—3 mm, und der Druck liegt außerdem wesentlich niedriger als derjenige, bei welchem Pflüger[1]) und Ladenburg[2]) Absorption nachweisen konnten. Die von diesen Forschern verwendeten Schichtdicken betrugen mehrere Zentimeter; die Stromdichten waren bei den Versuchen von Jungjohann 20—200mal größer. Es ist daher nicht anzunehmen, daß bei den erwähnten Kathodenstrahlen ebensowenig wie bei den Kanalstrahlen die Absorption irgend einen Einfluß auf die Resultate haben kann.

4. Endlich bleibt noch die Möglichkeit übrig, den Druckeffekt wirklich auf die Wirkung des Druckes zurückzuführen.

Bohr[3]) hat nun auf Grund seiner Theorie für die Emission von Spektrallinien eine Erklärung dafür gegeben, daß in irdischen Lichtquellen nur die 12 ersten Linien der Wasserstoffserie beobachtet worden sind, während man in gewissen Nebeln 33 Linien gesehen hat. Bekanntlich werden nach Bohr die Serienlinien des Wasserstoffs von Systemen emittiert, die aus einem positiven Atomkern und einem um ihn rotierenden Elektron bestehen. Der Durchmesser der Bahn von diesem Elektron wächst mit der Gliednummer der betreffenden Serienlinie und ist für die 12. Linie ca. $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm. Dies ist gleich dem mittleren Abstande der Molekeln bei ca. 7 mm Druck. Die Systeme, welche die 33. Linie emittieren, haben dagegen einen Bahndurchmesser von $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm, was dem mittleren Molekelabstande bei ca. 0,02 mm Druck entspricht.

Es ist nun nach Bohr nicht möglich, daß diese Systeme gebildet werden können, wenn der Druck so hoch ist, daß die benachbarten Molekeln störend einwirken können, und dies trifft natürlich bei immer niedrigeren Drucken ein, je größer der Durchmesser der Elektronenbahn des betreffenden Systems ist, d. h. je höher die Gliednummer der Linie ist. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß diese Wirkung der benachbarten Molekeln sich auch bei anderen Drucken bemerkbar machen wird, und zwar natürlich in verschiedenem Grade bei den verschiedenen Gliednummern. Wenn wir dieses an-

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. 24. p. 515. 1907.
2) R. Ladenburg, Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 54. 1910.
3) H. Bohr, Phil. Mag. (6) 26. p. 1. 1913.

nehmen, ergibt sich, daß mit steigendem Drucke $H_\beta$ gegen $H_\alpha$ abnehmen muß, $H_\gamma$ muß relativ noch mehr abnehmen usw., und dies ist gerade, was wir beobachtet haben. Nach welchem Gesetze diese Abnahme vor sich geht, kann die Theorie nicht aussagen, solange man über den Prozeß der Störung nichts weiß.

Dieser Effekt ist schon von Vegard[1]) herangezogen worden, um die von ihm beobachtete Änderung der Intensitätsverteilung in dem bewegten Spektrum der Kanalstrahlen mit dem Gasdrucke zu erklären. Wegen der großen Geschwindigkeit der Kanalstrahlen erleiden aber die bewegten Teilchen viel mehr Zusammenstöße pro Zeiteinheit als ein ruhendes leuchtendes Teilchen. Da die Zusammenstöße die Störung der äußeren Bahnen verursachen, so wirkt also die schnelle Bewegung ähnlich wie ein erhöhter Druck und drückt die Intensität der äußeren Glieder der Balmerserie herab.

Da die Bohrsche Theorie neuerdings durch Sommerfeld[2]) u. a. fast bis zur Gewißheit ausgebaut worden ist, so war es nicht ohne Interesse, diesem Druckeffekt nachzugehen, um womöglich auf die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit der skizzierten Erklärung Schlüsse ziehen zu können. Es ist unmittelbar zu ersehen, daß die Abänderung der Theorie durch Sommerfeld keine Bedeutung hat für den Druckeffekt; denn Sommerfeld ersetzt die Bohrschen Kreise durch gewisse durch Quantenbedingungen festgelegte Ellipsen, welche aber dieselbe große Achse haben wie die entsprechenden Bohrschen Kreise. Die Störung wird daher in beiden Fällen angenähert gleich.

Um nun die Richtigkeit der Bohrschen Erklärung für den Druckeffekt zu prüfen, wurde die folgende Überlegung angestellt.

Da der Druck in erster Linie durch den verkleinerten Abstand der Molekeln wirken soll, so müßte es gleichgültig sein, ob der Druck von demselben Gase hervorgebracht wird wie das Leuchten, d. h. es müßte in einer Mischung aus Wasserstoff mit irgend einem anderen Gase das Intensitätsverhältnis von z. B. $H_\beta$ zu $H_\gamma$ nur von dem Gesamtdrucke abhängig sein und nicht von dem Partialdrucke des Wasserstoffs. Dies dürfte nur dann nicht der Fall sein, wenn das

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 52. p. 72. 1917.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. p. 1. 1916.

zugesetzte Gas etwa wegen seiner geringen Elektronenaffinität selbst keinen Druckeffektzeigte. Wenn die Elektronenaffinität von Belang für die Störung wäre, so müßten aber Zusätze von einer geringen Menge eines stark elektronegativen Gases zum Wasserstoff eine Verschiebung im Intensitätsverhältnis hervorbringen in dem Sinne, wie es eine Druckzunahme allein bewirkt hätte. Es sollte daher untersucht werden:

1. Ob geringe Zusätze elektronegativer Gase zum Wasserstoff eine Einwirkung auf das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ zu $H_\gamma$ hat.

2. Ob das genannte Intensitätsverhältnis in einer Mischung aus sehr wenig Wasserstoff mit viel von einem anderen Gase von dem Gesamtdrucke oder von dem Partialdrucke des Wasserstoffs abhängig ist.

3. Außerdem sollte der Druckeffekt in reinem Wasserstoff womöglich quantitativ verfolgt werden.

Um den ersten Punkt zu untersuchen, wurden Zusätze von Sauerstoff und Jod zum Wasserstoff verwendet, von denen besonders das Jod sich durch hohe Elektronenaffinität auszeichnet.

Die Untersuchung des zweiten Punktes ist schwieriger, weil im allgemeinen das Spektrum des zweiten Gases sehr stark hervortritt und zu Überlagerungen in dem Spektrogramm Anlaß geben kann. Es wurden Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff, Argon und Helium untersucht. Bei den zwei ersten Gasen ist die Menge, die man zusetzen kann, relativ beschränkt, aus dem genannten Grunde. Helium hat dagegen ein Spektrum, dessen Linien völlig getrennt von den Wasserstofflinien liegen[1]), und wo bei der benutzten Dispersion keine Überlagerungen vorkommen konnten. Es konnten daher Gemische von Helium und nur wenige Prozent Wasserstoff untersucht werden.

Wie wir oben sahen, war es auch nötig, das Heliumspektrum auf einen Druckeffekt hin zu prüfen.

Im weiteren werden wir uns mit den Einzelheiten dieser Untersuchung beschäftigen; das Resultat wollen wir gleich

1) Die Linien des ionisierten Heliums, die mit den Wasserstofflinien sehr angenähert zusammenfallen, sind so schwach, daß sie gar nicht beobachtet werden konnten. (Vgl. a. p. 284.)

hier vorwegnehmen. Es hat sich ergeben, daß die Versuche kaum mit der skizzierten Erklärung in Einklang zu bringen sind.

### 2. Die photographische Methode.

§ 5. Die Methoden der photographischen Photometrie beruhen bekanntlich darauf, daß man die von der gesuchten Lichtstärke hervorgebrachte Schwärzung mit einer Schwärzungsskala vergleicht, welche mit in bekannter Weise veränderter Lichtstärke und konstanter Expositionszeit auf derselben Platte aufgenommen wurde. Wenn das Licht, das zum Drucken der Schwärzungsskala verwendet wurde, dieselbe Wellenlänge wie das zu messende Licht hat, und wenn in beiden Fällen gleich lange belichtet wurde, so entsprechen gleichen Schwärzungen auch gleiche Lichtstärken. Das heißt, man findet die Lichtstärke, die eine gewisse Schwärzung hervorgebracht hat, indem man diejenige Marke in der Schwärzungsskala aufsucht, welche eben diese Schwärzung hat. In der Praxis verfährt man natürlich so, daß man mit Hilfe der Schwärzungsskala die Kurve konstruiert, welche den Zusammenhang zwischen Lichtstärke und Schwärzung darstellt und die Lichtstärke zu irgend einer Schwärzung daraus entnimmt.

§ 6. Diese strenge Methode läßt sich nun ganz bedeutend vereinfachen, wenn man nicht die absolute Intensität z. B. einer Spektrallinie, sondern nur *das Verhältnis ihrer Intensitäten in zwei verschiedenen Fällen, die relative Intensität*, sucht.

Nach dem Schwarzschildschen Gesetze ist

$$S = \varphi(\log i + p \log t) ,$$

wo $S$ die Schwärzung, $i$ die Intensität des Lichtes und $t$ die Belichtungszeit bedeuten. $p$ ist eine Konstante. Wenn wir also die Kurve konstruieren, welche bei festgehaltenem $t$ die Beziehung zwischen $S$ und $\log i$ konstruieren, so ist die Form dieser Kurve unabhängig von $t$. Oder anders ausgedrückt: Alle Schwärzungskurven sind parallel in bezug auf die $\log i$-Achse. Wenn wir also mit irgend einer Belichtungszeit eine Schwärzungskurve gefunden haben, so gilt diese auch für jede andere Belichtungszeit, sofern $p$ konstant ist.

Dasselbe gilt nun auch für zwei Schwärzungskurven, die mit verschiedener Farbe aufgenommen wurden; sie sind gleichwertig, wenn $p$ nicht mit der Farbe variiert.

Innerhalb der Grenzen für die Belichtungszeit, die in dieser Arbeit verwendet wurden und die sich nur ganz vereinzelt wie 1 : 20 verhielten, ist $p$ als absolut konstant zu betrachten.

Was ferner die Änderung mit der Farbe betrifft, so ist diese Frage schon mehrfach untersucht worden. Da ich mich auf die Linien $H_\beta$ und $H_\gamma$ bei den Aufnahmen mit Hauff-Ultrarapidplatten beschränkt habe, und auf die Linien $H_\alpha$, $H_\beta$ und $H_\gamma$ bei den Aufnahmen mit Wratten und Wainwrights panchromatischen Platten, so handelt es sich also darum, ob $p$ in diesen Fällen als konstant anzusehen ist oder nicht. Für die letztere Plattensorte liegen Bestimmungen vor von Vegard.[1]) Danach ist der Exponent $p$ für Rot und Blau praktisch vollkommen gleich. Für die Ultrarapidplatten von Hauff habe ich keine Messungen finden können; dagegen liegen für eine Reihe ähnlicher Plattensorten Messungen vor.

Im Gegensatze zu einigen älteren Arbeiten finden Stark[2]) und Hnatek[3]), daß die Schwärzungskurven für die verschiedenen Farben nicht streng parallel verlaufen; der Unterschied in der Steigung kann ca. 10 Proz. betragen. Für die zwei von mir untersuchten Linien $H_\beta$ und $H_\gamma$ findet aber Hnatek bei allen untersuchten Plattensorten keine größere Differenz der Steigung als ca. 2 Proz. Dieser geringe Unterschied müßte immerhin berücksichtigt werden, wenn es sich darum handelte, sehr große Unterschiede in der Intensität zu messen. Im folgenden werden aber im allgemeinen nur Intensitäten verglichen, die sich etwa wie 1 : 2 verhalten, in vereinzelten Fällen werden Intensitäten wie 1 : 20 verglichen. Aber selbst bei diesem großen Unterschiede würde ein Fehler von 2 Proz. in der Schwärzungskurve nur 2,6 Hundertstel Fehler in dem daraus ermittelten log $\varkappa$, also ca. 5 Proz. Fehler in $\varkappa$ selbst bewirken.

Wir haben also, wenn wir das Intensitätsverhältnis $\varkappa$ zweier Linien in einem relativen Maße suchen, so zu verfahren, daß wir uns eine Schwärzungskurve auf Grund von passenden Messungen konstruieren und in ihr die Schwärzungen der beiden Linien aufsuchen. Die zugehörige log $i$

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**. p. 111. 1912.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. **35**. p. 461. 1911.
3) R. Hnatek, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15**. p. 271. 1916.

geben dann log $\varkappa$ in relativem Maße. Wir können nun Spektren, die auf dieselbe Platte gedruckt sind, mit Hilfe einer Schwärzungskurve vergleichen, selbst wenn sie nicht gleich lange belichtet wurden. Dies ist von großem Vorteile, wenn man sowohl große wie kleine Intensitäten hat, z. B. wenn der Druck des Gases stark geändert wird.

Auf verschiedenen Platten kann man in dieser Weise natürlich verschiedene Werte von log $\varkappa$ erhalten; wenn man zwei Platten miteinander vergleichen will, muß man daher im allgemeinen alle Werte von log $\varkappa$ auf der einen Platte um eine konstante Größe vermehren.

Um die Schwärzungskurve zu finden, die ja für jede einzelne Platte neu bestimmt werden muß, wurde die Starksche „Doppelfeldmethode“ [1]) verwendet. Das Prinzip dieser Methode ist, daß man immer das zu untersuchende Spektrum in zwei verschiedenen Intensitäten druckt, indem man vor den Spalt des Spektrographen eine zur Hälfte schwach geschwärzte Glasplatte anbringt, ein sogenanntes Doppelfeld. Die zwei Hälften des Doppelfeldes lassen das Licht verschieden stark durch, und zwar ist das Verhältnis der Durchlässigkeiten ein festes, das wir mit $D$ bezeichnen wollen. In demselben Verhältnisse stehen dann auch die Intensitäten der zwei Spektren. Für jede Linie hat man so zwei Schwärzungsmarken, die sowohl mit derselben Farbe wie mit derselben Expositionszeit gedruckt sind und deren zugehörigen log $i$ die konstante Differenz log $D$ haben, die ein für allemal bestimmt werden kann. Auf eine Platte wurden immer mehrere Aufnahmen gemacht; man erhält daher eine große Anzahl von solchen zusammengehörigen Schwärzungspaaren. Jedes Paar bestimmt einen Teil einer Schwärzungskurve; man kann sie in ein Koordinatensystem ($S$, log $i$) eintragen, indem den Abszissen eines Paares die Differenz log $D$ gegeben wird. Irgend eine Kurve, die dann parallel zu allen diesen kleinen Kurvenstücken gezogen wird, ist dann eine

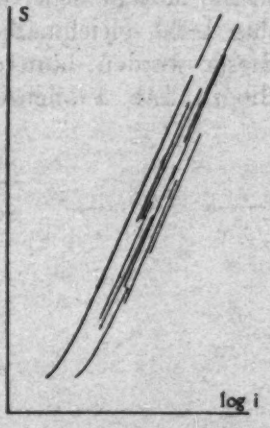


Fig. 1.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **35**. p. 461. 1911.

Schwärzungskurve. In der Fig. 1 sieht man dies für eine Platte Nr. 129; die Schwärzungen und die übrige Ausmessung der Platte sind auf p. 263 angegeben. Die kleinen Kurvenstücke sind teils mit Hilfe von $H_\beta$, teils mit Hilfe von $H_\gamma$ gewonnen; man sieht, daß kein Unterschied zu beobachten ist, was unsere Voraussetzung über die Unabhängigkeit der Form der Schwärzungskurve von der Farbe für diese zwei Wellenlängen bestätigt.

§ 7. Als Doppelfeld wurde ein Stückchen einer schwach geschwärzten photographischen Platte verwendet, deren Gelatineschicht auf der einen Hälfte entfernt war. Das Verhältnis der Durchlässigkeiten oder die Konstante $D$ wurde mit Hilfe einer kleinen Glühlampe zu 4 Volt und 2 Kerzen gemessen, welche auf einem am Kollimator des Spektrographen befestigten Arme verschiebbar angebracht war. Den Strom für die Lampe lieferten einige Akkumulatoren; er wurde mit zwei parallelen Regulierwiderständen und einem Präzisionsmilliamperemeter konstant gehalten. Der Faden der Glühlampe war sehr klein und lag in einer Ebene mitten in der Glaskugel; ich habe ihn deswegen als eine punktförmige Lichtquelle betrachtet und habe die Intensität des von ihm in den Spektrographen gesandte Licht umgekehrt proportional zum Quadrate seines Abstandes vom Spalt gesetzt. Vor dem Spalt war eine kleine Mattglasscheibe [1]) angebracht, welche den Zweck hatte, das Licht gleichmäßiger über die Linsen zu verteilen; von dieser wurden dann die Abstände gerechnet. Es wurden so die in Tab. I angegebenen Zahlen für $\log D$ gefunden, bei

Tabelle I.

| Schwärzung | $\log D$ |
|---|---|
| 125 | 230 |
| 150 | 205 |
| 175 | 205 |
| 200 | 210 |
| 225 | 220 |
| Mittelwert | 214 d. h. $D = 1{,}635$ |

den Schwärzungen 125—225 in den genannten Schwärzungskurven.

1) Vgl. auch L. Vegard, l. c.

Der Mittelwert $\log D = 0.214$ ist später überall verwendet.

§ 8. Es ist natürlich bei dieser Methode ein Vorteil, die Linien möglichst breit zu haben, weil dann die Photometrierung sehr erleichtert wird. Es wurde daher immer der Spalt in den Spektralaufnahmen so weit gemacht, wie es angängig war, ohne das Überlagerungen von fremden Linien zu befürchten wären. Die Linien hatten dann auf einem verhältnismäßig großen Stücke ihrer Breite konstante Schwärzung, so daß die Einstellung unter dem Photometer nicht so genau vorgenommen zu werden brauchte.

Als Photometer diente ein lichtelektrisches Photometer nach P. P. Koch[1]); in Ermanglung eines Fadenelektrometers war es mit einem von Hrn. Vegard konstruierten Goldblattelektroskop ausgestattet. Dieses Elektroskop *E* war nach Art des Wilsonschen gebaut, besaß aber zwei schräge Platten *P*. Dadurch wurde erreicht, daß die Empfindlichkeit auf einem größeren Bereiche konstant war; gleichzeitig war das lästige Klebenbleiben des Blattes vermieden. Für die freundliche Überlassung dieses Instrumentes bin ich Hrn. Vegard zu Dank verpflichtet.

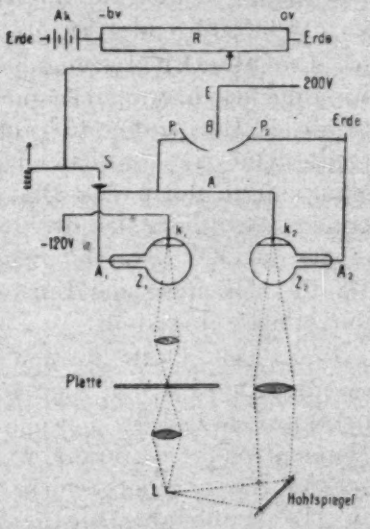



Fig. 2.

Zur Erhöhung der Genauigkeit wurde für die Ablesung der Spannung am Elektrometer eine Art Kompensationsverfahren verwendet, welches ich kurz beschreiben werde, da es sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat.

Durch einen feindrähtigen Schiebewiderstand *R* (Fig. 2) von ca. 1300 $\Omega$ und 20 cm Länge, wurden drei Akkumulatoren *Ak* kurzgeschlossen, so daß mit dem Schieber Spannungen von 0—6 Volt abgenommen werden konnten. Der positive Pol der Batterie wurde zur Erde gelegt und der

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**. p. 705. 1912.

Schieber mit einem isoliert aufgestellten Schalter $S$ verbunden, welcher die Verbindung des Schiebers mit dem Elektrometer beliebig zu schließen und zu unterbrechen gestattete. Wenn nun mit dem Schieber diejenige Spannung abgenommen wird, welche das Elektrometer anzeigt, so wird das Betätigen des Schalters $S$ keinen Einfluß auf den Ausschlag des Goldblattes ausüben; wenn die beiden Spannungen verschieden sind, ändert sich dagegen der Ausschlag. Man hat also den Schieber so lange hin und her zu verschieben, bis das Ein- und Ausschalten von $S$ keine Änderung im Ausschlage bewirkt; dann ist die Lage des Schiebers einfach ein Maß für die Spannung des Elektrometers. Man konnte in dieser Weise die Spannung auf ca. 0,50—0,25 Proz. genau bestimmen, was für den Zweck vollkommen ausreicht und die Genauigkeit bei der direkten Ablesung des Ausschlages bedeutend übertrifft. Um den sog. „Schwarzschild-Villigerschen Fehlereinfluß" zu vermeiden, war auf das Mikroskopobjektiv eine Blende angebracht, die fast an die Platte heranreichte und einen Ausschnitt hatte, der etwas größer als das auszumessende Stück der Platte war.

Um die Orientierung der Platte unter dem Mikroskope zu ermöglichen, war oben im Mikroskoptubus ein Stück planparalleles Glas unter 45° angebracht, welches einen Teil des Lichtes auf eine seitlich angebrachte Mattscheibe fallen ließ. Man konnte darin das Bild der Platte auf der Mattscheibe immer sehen und konnte sehr genau einstellen. Es wurde immer das Maximum der Schwärzung in den Linien gemessen. Da die Ablesungs- und Einstellfehler sehr gering waren, wurde nur einmal eingestellt.

Auf jede Platte wurden gewöhnlich acht Aufnahmen gemacht. Die Platten wurden erst einige Zeit nach der Belichtung entwickelt, gewöhnlich 24 Stunden, und zwar in Metolentwickler. Darauf wurden sie in saurem Fixierbade zwecks Härtung der Schicht fixiert.

Es wurde aber die ganze Platte immer zweimal nacheinander durchgemessen, um andere Fehler zu vermeiden und um die Konstanz der Empfindlichkeit zu kontrollieren. Im allgemeinen zeigte sich immer eine kleine Änderung der Empfindlichkeit, die aber neben den sonstigen Fehlern bei der photographischen Methode nicht in Betracht kam und höchstens in einzelnen Fällen 2 Proz. Fehler verursachen konnte.

In einigen Fällen war eine Registrierung der Linien erwünscht, z. B. um das Auftreten von Überlagerungen zu untersuchen, oder um die Schwärzungsverteilung innerhalb einer Linie zu untersuchen u. dgl. In diesen Fällen mußte ohne Schiebewiderstand gearbeitet werden, was die Genauigkeit erheblich beeinträchtigte; man darf also diese Registrierungen nicht in demselben Maße als quantitativ genau betrachten wie die direkt mit dem Schieber gemachten Messungen. Da die Änderungen in der Nullpunktlage des Elektrometers sich ganz langsam vollzogen, geben die Registrierungen doch ein richtiges Bild jeder einzelnen Linie.

### 3. Der Spektrograph.

§ 9. Der verwendete Spektrograph ist nach den Angaben des Hrn. J. Zenneck[1]) von J. Cremer in Danzig gebaut. Er besitzt zwei Porträtdoppelobjektive, $f:3$ 20 mm Brennweite, von E. Busch, Rathenow, zwei 60°- und zwei 30°-Prismen.

Die Lichtstärke ist sehr bedeutend, die Dispersion ist relativ groß. So betrug der Abstand zwischen $H_\beta$ und $H_\gamma$ ca. 11 mm; in der Nähe von $H_\gamma$ gingen ca. 30 Å.-E. auf 1 mm, in der Nähe von $H_\beta$ ca. 60. Diese Dispersion war für meine Zwecke ausreichend; nur für die Untersuchung des Argons wäre eine größere Dispersion erwünscht. Ein großer Nachteil liegt aber in der damit folgenden kleinen Lichtstärke, welche die Untersuchung in außerordentlich hohem Grade erschweren würde (vgl. p. 281).

Um möglichst gleichmäßig geschwärzte Linien zu bekommen, wurde keine Kondensatorlinse vor dem Spalt verwendet. Die Lichtquelle war dagegen möglichst nahe an den Spalt gebracht (der Abstand betrug ca. 10 cm), und vor dem Spalt in einigen Millimetern Abstand war ein Stück feines Mattglas[2]) angebracht. Dies war schwach blau, um die Schwärzung von $H_\beta$ und $H_\gamma$ möglichst gleich zu machen. Das Mattglas diente als eine sekundäre, gleichmäßig leuchtende, flächenhafte Lichtquelle und bewirkte, daß die Linien ganz gleichmäßige Schwärzung auf ihrer ganzen Länge erhielten.

---

1) J. Zenneck, Physik. Zeitschr. **12**. p. 1199. 1911.

2) Vgl. auch L. Vegard, l. c.

### 4. Die elektrische Anordnung.

§ 10. Die Kathodenstrahlen wurden in einem Apparate von ähnlicher Form wie der früher[1]) benutzte erregt (Figg. 3 u. 4). Die Kathode war eine Wehneltsche Glühkathode; sie war auf zwei langen mit Glasröhren umhüllten Messingstangen befestigt, welche isoliert durch die Messingkappe *M* hindurchgeführt und mit Siegellack eingekittet waren. Diese Kappe wurde entweder direkt auf das Rohrende gekittet, wie es in der Figur gezeigt ist, oder das Glasrohr wurde mit einem aufgekitteten Stücke Messingrohr ca. 10 cm verlängert und die Messingkappe erst auf dieses Messingrohr angebracht und mit Picein gedichtet. Bei der letzteren Methode war das Glasrohr nicht gefährdet, wenn die Kathode zur Erneuerung des Glühbleches herausgenommen werden mußte; denn man konnte

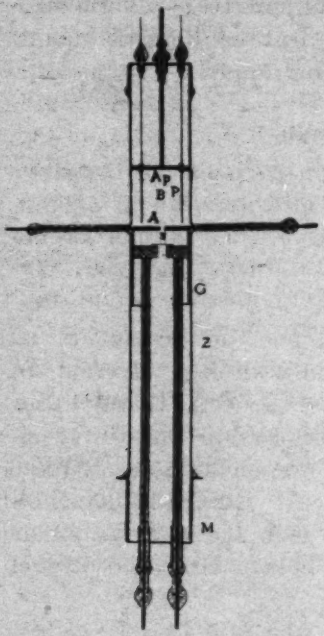



Fig. 3.

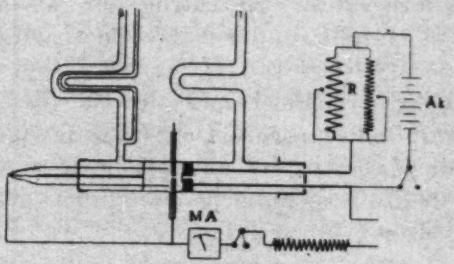



Fig. 4.

die Messingkappe absiegeln, ohne daß das Glasrohr erwärmt wurde.

Gegenüber der Kathode und in ca. 6—8 mm Abstand von ihr war die Anode *A* angebracht. Sie hatte in der Mitte einen ca. 1,5 mm breiten und ca. 8 mm langen Schlitz *S*, der parallel zu den glühenden Platinstreifen der Kathode gestellt war, so daß die Kathodenstrahlen, die von diesem Streifen ausgingen, möglichst ungehindert hindurchtreten konnten. Über die Kathode war eng passend ein kurzes Stück

1) J. Holtsmark, Physik. Zeitschr. 15. p. 605. 1914.

Glasrohr *G* geschoben, dessen an der Anode anliegendes Ende plan geschliffen war und mittels einer an den Zuleitungsstangen *Z* befestigten Federanordnung gegen die Anode gepreßt wurde. Es entstand somit ein bis auf den Anodenschlitz und das Loch in der Kathode abgeschlossener Raum zwischen Kathode und Anode, so daß kein Leuchten aus diesem Raume in den Beobachtungsraum über der Anode hineinkam. Außerdem wurde durch diese Anordnung erreicht, daß die mitunter sehr starke Zerstäubung des Glühbleches nicht zur Rohrwand gelangen konnte, sondern nur zum inneren Rohre, das leicht herausgenommen und gereinigt werden konnte. In dem Beobachtungsraume *B* hinter der Anode waren zwei seitliche Platten *P* und eine Aufhängeplatte *Ap* angebracht, welche es erlaubten, den Beobachtungsraum nach Belieben möglichst feldfrei zu machen oder Felder anlegen zu können. Die Seitenplatten waren isoliert durch die Auffängerplatte hindurchgeführt.

Die Kathode wurde mit dem Nullleiter der städtischen Elektrizitätsleitung verbunden; die Anode war mit dem +-Leiter durch einen Glühlampenwiderstand von einigen tausend Ohm und ein Milliamperemeter verbunden. Der Ausschalter *S* diente zum Unterbrechen der Entladung.

§ 11. Um das Gas möglichst rein zu haben, und um die ständige Gasabgabe der Glühkathode möglichst unschädlich zu machen, wurde die Wiensche Durchströmungsmethode verwendet (Fig. 4). Die Gase wurden durch die linke Zuleitung in das Rohr eingeführt und mit einer rotierenden Quecksilber-Gaedepumpe rechts abgepumpt, so daß das Gas von der Anode zur Kathode strömte. Vor den Versuchen wurde die Kathode einige Zeit stark geglüht und mit Wasserstoff unter Stromdurchgang gespült, um das Glühblech möglichst gasfrei zu machen.

Das Rohr führte zum Mc Leod-Manometer. Alle drei Zuleitungsröhren waren an einer Stelle U-förmig gebogen und tauchten in ein Dewargefäß mit fester Kohlensäure und Alkohol, zum Zwecke der Fernhaltung von Hg-Dampf.

In einigen Messungen, wo eine möglichst große Reinheit des Gases gewünscht wurde, war eine Kaliumzelle zwischen der Gasströmung und dem Rohre eingeschaltet, die auf ca. 200° erhitzt wurde. Die Effektivität dieser Anordnung

konnte aus den erreichten Spektren geschlossen werden; es waren keine Banden zu beobachten, die von Kohlenoxyd o. dgl. herrühren konnten.

Wie ich früher gezeigt habe [1]), ist das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ zu $H_\gamma$ unabhängig von der Stromstärke innerhalb der untersuchten Grenzen 1 und 32 MA. Es würde daher in solchen Fällen, wo die Lichtstärke sehr verschieden war, der Strom etwas nach der Lichtstärke gewählt, um keine zu großen Unterschiede in der Belichtungszeit zu bekommen.

### 5. Der Versuchsgang.

§ 12. Wir wollen den Gang der Versuche an einem willkürlich herausgegriffenen Beispiele näher beschreiben, und zwar wollen wir dazu eine Aufnahme von Wasserstoff mit Jodzusatz nehmen, Platte 129.

Nachdem die Kathode durch Glühen im Vakuum genügend gasfrei gemacht war, wurde zur Aufnahme geschritten. Zuerst wurde eine Aufnahme mit reiner Wasserstofffüllung gemacht. Der Wasserstoff war aus einem Kippschen Apparate entwickelt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Beobachtungsraum im Rohr war feldfrei gemacht, indem die drei Platten hinter der Anode mit dieser verbunden waren (vgl. Fig. 4). Während der Aufnahme wurde die Stromstärke im Rohre durch Regulierung des Heizstromes möglichst konstant gehalten, ebenso wurde der Gasdruck ab und zu kontrolliert; kleine Änderungen wurden durch Regulierung der Pumpgeschwindigkeit ausgeglichen.

Nachdem diese Wasserstoffaufnahme beendigt war, wurde der Jodzufluß geöffnet und vier Aufnahmen gemacht. Hierbei mußte die Temperatur des Jodgefäßes sehr genau reguliert werden, weil schon eine kleine Änderung darin eine sehr große Änderung im Strome hervorbringen konnte. In der letzten Aufnahme, wo etwa doppelt so lange belichtet wurde wie in den vorhergehenden, wurde der Joddruck so stark gesteigert, daß die Entladung beinahe aussetzte und die Kathodenstrahlen nur schwach leuchteten. Es wurde davon abgesehen, nachher eine Aufnahme mit reinem Wasserstoff zu machen, da man nicht sicher sein konnte, daß nicht etwa Jod zurückgeblieben war.

---

1) J. Holtsmark, l. c.

Bei der Ausmessung der Platte mit dem lichtelektrischen Photometer wurde, wie früher bemerkt, in jeder Linie das Maximum der Schwärzung gemessen. Die Resultate für die Platte 129 zeigt die Tab. II. Die erste und zweite Vertikalreihe enthalten die Nummer der Aufnahme und die betreffende

Tabelle II.

Ausmessung der Platte 129.
Wasserstoff vom Drucke 26 $\mu$ + Jod.

| Aufnahme-Nr. | Linie | $S_1$ | $S_2$ | Mittel | log $i$ | $\Delta$ log $i$ | log $\varkappa$ | Mittel log $\varkappa$ | Belicht.-Zeit | Bedingungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | $H_\beta$ | 169 | 168 | 168,5 | 0,87 | 0,20 | | | | $H_2$, rein, feldfrei |
| | | 123 | 124 | 123,5 | 0,67 | | 0,20 | | | |
| | $H_\gamma$ | 124 | 124 | 124,0 | 0,67 | 0,22 | 0,22 | 0,210 | 30 m | 5 MA, 200 Volt |
| | | 77 | 77 | 77,0 | 0,45 | | | | | |
| 2 | $H_\beta$ | 195 | 194 | 194,5 | 1,00 | 0,22 | | | | $H_2$, + J v. 35°—38° |
| | | 148 | 149 | 148,5 | 0,78 | | 0,20 | | | |
| | $H_\gamma$ | 152 | 151 | 151,5 | 0,80 | 0,23 | 0,21 | 0,205 | 40 m | 4,5 MA, 200 Volt |
| | | 101 | 105 | 103,0 | 0,57 | | | | | |
| 3 | $H_\beta$ | 182 | 183 | 182,5 | 0,94 | 0,23 | | | | $H_2$, J v. 35°—40° |
| | | 133 | 134 | 133,5 | 0,71 | | 0,20 | | | |
| | $H_\gamma$ | 138 | 139 | 138,5 | 0,74 | 0,23 | 0,20 | 0,200 | 40 m | 2—20 MA, 200 Volt |
| | | 89 | 91 | 90,0 | 0,51 | | | | | |
| 4 | $H_\beta$ | 133 | 133 | 133,0 | 0,71 | 0,23 | 0,20 | | | $H_2$, J v. 35° |
| | | 84 | 83 | 83,5 | 0,48 | | | | | |
| | $H_\gamma$ | 90 | 90 | 90,0 | 0,51 | 0,21 | 0,18 | 0,190 | 40 m | 4 MA, 200 Volt |
| | | 55 | 53 | 54,0 | 0,30 | | | | | |
| 5 | $H_\beta$ | 163 | 162 | 162,5 | 0,85 | 0,22 | | | | $H_2$, J v. 35° |
| | | 116 | 115 | 115,5 | 0,63 | | 0,215 | | | |
| | $H_\gamma$ | 119 | 118 | 118,5 | 0,645 | 0,215 | 0,200 | 0,208 | 80 m | 4,5 MA, 200 Volt |
| | | 71 | 75 | 73,0 | 0,43 | | | | | |

Linie. In der dritten und vierten Vertikalreihe stehen die Schwärzungen, die bei zweimaliger Durchmessung der Platte erhalten wurden, in der fünften die Mittelwerte davon. Man bemerkt, daß für jede Linie zwei verschiedene Schwärzungen angeführt sind; sie entsprechen den zwei verschiedenen Hälften des früher erwähnten Doppelfeldes, welches für jede Aufnahme zwei Spektren liefert. Je zwei von diesen Schwärzungen,

z. B. die ersten 168,5 und 123,5, entsprechen Lichtintensitäten, die in dem Verhältnisse der zwei Durchlässigkeiten des Doppelfeldes stehen. Dieses Verhältnis war $D = 1{,}685$, $\log D$ war also gleich 0,214. Um die Schwärzungskurve zu finden, haben wir alle zwei zu einer Linie gehörigen Schwärzungen in das Koordinatensystem Schwärzung, Logarithmus der Intensität, so einzutragen, daß die Abszissen einen Abstand von 0,214 haben (vgl. Fig. 1). Wir erhalten so eine Reihe von nahezu parallelen Geraden, und die Schwärzungskurve kann parallel zu allen gezeichnet werden. In der Figur ist sie links von den kleinen Geraden eingezeichnet. Unten biegt die Kurve um; es ist dies ein Zeichen, daß man nahe an die Schleierschwärzung gelangt ist.

Aus der so konstruierten Schwärzungskurve sind die zu den Schwärzungen in der 5. Vertikalreihe gehörenden $\log i$ abgelesen und in der 6. Reihe angeführt. Mit $\Delta \log i$ ist die Differenz von je zwei zu einer Linie gehörigen $\log i$ bezeichnet; diese Größen müßten, wenn alles ohne Fehler wäre, gleich 0,214 sein. In Wirklichkeit werden sie natürlich davon abweichen um ein oder zwei Hundertstel.

Aus unseren Zahlen in 6 können wir nun die gesuchten Werte von $\log \varkappa$ bilden, wo $\varkappa$ das „scheinbare Intensitätsverhältnis" von $H_\beta$ und $H_\gamma$ bedeutet. Das wirkliche Intensitätsverhältnis ist immer gleich diesem scheinbaren Verhältnis mal eine Konstante, die nur von Spektrographeneigenschaften und relativer Empfindlichkeit der Platte für die zwei in Betracht kommenden Farben abhängt. In Nr. 8 sind die Werte von $\log \varkappa$ angeführt, und zwar erhält jede Nummer zwei Werte von $\log \varkappa$, entsprechend den beiden Hälften des Doppelfeldes. Diese zwei Werte sollten einander im fehlerfreien Falle gleich sein, die Abweichungen betragen wiederum 1—2 Hundertstel im Logarithmus, was 2—5 Proz. in $\varkappa$ selbst entspricht. Die Mittelwerte von $\log \varkappa$ sind in der 9. Vertikalreihe verzeichnet. Man sieht, daß sie in diesem Falle praktisch gleich sind. Die Bedingungen bei der Aufnahme und die Belichtungszeit sind endlich unter Nr. 11 enthalten.

Die Vorteile der Doppelfeldmethode gehen wohl hieraus klar hervor. Man braucht keine besondere Intensitätsmarken zu machen, so daß mehr Raum auf der Platte frei wird für Spektralaufnahmen, und man ist sicher, daß die „Intensitäts-

marken" immer richtig werden, weil das Doppelfeld immer im selben Verhältnisse das Licht schwächt.

Selbst wenn dieses Durchlässigkeitsverhältnis ein wenig falsch gemessen wäre, würde dies nicht viel ausmachen; wie man leicht sieht, würde es eine Änderung der Neigung von der Schwärzungskurve hervorbringen. Dies würde zur Folge haben, daß die Werte von log $\varkappa$ mit einem Faktor nahe gleich Eins multipliziert werden müßten, um die richtigen Werte zu erhalten.

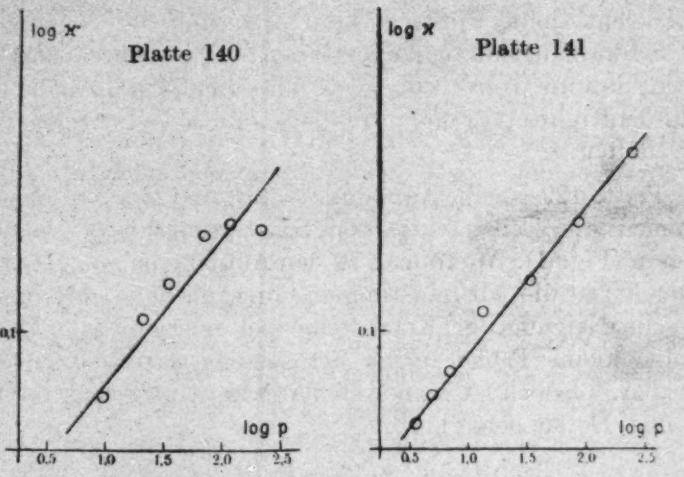
Platte 129 ist eine Aufnahme von $H_\beta$ und $H_\gamma$. Wie man sieht, stimmen die Teilstrecken der Schwärzungskurve vorzüglich überein (Fig. 1). Wenn man zu den Aufnahmen von $H_\alpha$ und $H_\beta$ übergeht, ist die Übereinstimmung nicht mehr so gut, zum Teil weil die Neigung der Kurve eine viel geringere ist. Dadurch werden kleine Fehler in der Schwärzung natürlich viel mehr merkbar. Jedoch ist kein systematischer Unterschied zwischen $H_\alpha$ und $H_\beta$ zu bemerken.

### 6. Der Druckeffekt.

§ 13. Nachdem so die Versuchsanordnung und die Methoden besprochen sind, wollen wir zu den Resultaten der Messungen übergehen. Der erste Teil der Messungen bezieht sich auf den früher qualitativ nachgewiesenen Druckeffekt, d. h. die Veränderung des Intensitätsverhältnisses von $H_\beta$ und $H_\gamma$, $\varkappa$, mit dem Drucke im Beobachtungsraume. Bei diesen Versuchen wurde Wasserstoff aus einem Kippschen Apparate verwendet, der über Phosphorpentoxyd getrocknet war und vor dem Eintritte in das Entladungsrohr durch ein in fester Kohlensäure und Alkohol tauchendes U-Rohr geleitet wurde. Auf den Spektrogrammen war dann das Wasserstoffspektrum sehr rein, insbesondere war die Stickstoffbande bei $\lambda$ 4278, die bekanntlich äußerst leicht von Kathodenstrahlen erregt wird, nur bei den niedrigsten Drucken ganz schwach zu bemerken.

Nach einer Reihe von Vorversuchen wurden die zwei Versuchsreihen 140 und 141 erhalten, deren Ausmessung in der Tab. III angegeben ist. Die 2. Vertikalreihe gibt den Druck in $\mu = {}^1/_{1000}$ mm Quecksilber an; die 3. den in der oben erklärten Weise bestimmten Wert von log $\varkappa$. In der

4. Reihe stehen die Werte von $\varkappa$ selbst und in der 6. die Belichtungszeiten. Man sieht, daß $\log \varkappa$ mit steigendem Drucke wächst, und zwar ist die Beziehung zwischen $\log \varkappa$




Nr. 1 Nr. 2

Fig. 5.

und $\log p$ angenähert eine lineare, wie dies aus der Fig. 5, Nr. 1 u. 2, hervorgeht, wo die Werte von $\log \varkappa$ und $\log p$ in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eingetragen sind. Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß nur die Werte von $\log \varkappa$ innerhalb einer Versuchsreihe direkt vergleichbar sind. Wir werden auf diesen Punkt unten zurückkommen.

Um die Unabhängigkeit des so gefundenen Effektes von Verunreinigungen festzustellen, wurde der Wasserstoff vor dem Eintritte in das Entladungsrohr über ein Gefäß mit Kalium geleitet, das auf ca. 200° erhitzt wurde und dazu dienen sollte, alle reaktionsfähigen Gase zu absorbieren. Daß Stickstoff nicht vorhanden war, zeigten, wie oben schon bemerkt, die Spektrogramme. In Tab. III ist das Resultat einer Versuchsreihe mit Kaliumzelle, Nr. 149, angegeben. Die Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie oben. Auch in dieser Versuchsreihe ergibt sich dieselbe Abhängigkeit des $\log \varkappa$ vom Drucke; in der Fig. 5, Nr. 3, sind die Werte ein-

Tabelle III.

Relative Änderung von $H_\beta$ und $H_\gamma$ mit dem Drucke.

| Platte Nr. | Druck in $\mu$ $p$ | log $\varkappa$ | $\varkappa$ | log $p$ | Bel.-Zeit | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 140 | 9,5 | 0,945—1 | 0,88 | 0,96 | 45 m | Beobachtungsraum feldfrei |
| | 20,2 | 0,01 | 1,02 | 1,31 | 12 „ | |
| | 35,2 | 0,04 | 1,09 | 1,55 | 12 „ | Mittlere Stromstärke 3 MA. |
| | 63,3 | 0,08 | 1,20 | 1,80 | 10 „ | |
| | 105,5 | 0,09 | 1,23 | 2,02 | 8 „ | Spannung 200 Volt |
| | 211,0 | 0,085 | 1,21 | 2,32 | 9 „ | |
| 141 | 3,7 | 0,87—1 | 0,74 | 0,57 | 182 m | Beobachtungsraum feldfrei |
| | 5,0 | 0,895—1 | 0,78 | 0,70 | 87 „ | |
| | 7,2 | 0,915—1 | 0,82 | 0,86 | 45 „ | Mittlere Stromstärke 3,3 MA. |
| | 13,0 | 0,965—1 | 0,92 | 1,11 | 19 „ | |
| | 33,4 | 0,99—1 | 0,98 | 1,52 | 12 „ | Spannung 200 Volt |
| | 86,2 | 0,04 | 1,09 | 1,94 | 9 „ | |
| | 246,5 | 0,10 | 1,26 | 2,39 | 16 „ | |
| 149 | 6,2 | 0,86—1 | 0,73 | 0,80 | 90 m | Beobachtungsraum feldfrei |
| | 43,1 | 0,005 | 1,01 | 1,63 | 15 „ | Mittlere Stromstärke 3 MA. |
| | 97,0 | 0,075 | 1,19 | 1,99 | 16 „ | Spannung 200 Volt |
| | 220,0 | 0,08 | 1,20 | 2,34 | 18 „ | Wasserstoff über Kalium |
| | 432,0 | 0,13 | 1,35 | 2,64 | 45 „ | gereinigt |

getragen; man sieht, daß die Punkte wieder ungefähr auf einer geraden Linie liegen.

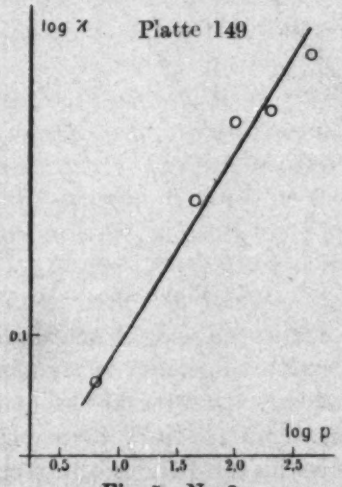


Fig. 5, Nr. 3

Wie oben erwähnt, darf man nicht ohne weiteres die Werte von log $\varkappa$ in zwei Versuchsreihen vergleichen, weil es nicht ausgeschlossen ist, daß die relative Empfindlichkeit der zwei Platten für $H_\beta$ und $H_\gamma$ etwas verschieden sein kann. Im allgemeinen wird jedoch dieser Unterschied klein sein; da die Werte in den Platten 141 und 149 nahezu gleich sind für dieselben Drucke, darf man dies wohl als eine Stütze dafür nehmen, daß *die Reinigung des Wasserstoffs mit der Kaliumzelle keine Bedeutung*

*für das Intensitätsverhältnis hat.* Daß log $\varkappa$ in 140 von dem Werte in den zwei anderen Platten verschieden ist, ist einfach dadurch zu erklären, daß in dieser Aufnahme eine andere Spaltweite des Spektrographen verwendet wurde, welche für das gemessene Intensitätsverhältnis eine entscheidende Rolle spielt.

Die große Regelmäßigkeit, mit welcher diese Änderung des log $\varkappa$ mit dem Drucke auftritt, spricht dafür, daß sie nur eine Wirkung des Druckes selbst ist und nicht von Verunreinigungen herrühren kann. Versuche, bei denen direkt Verunreinigungen zum Wasserstoff hinzugesetzt wurden, ergaben, wie unten ausführlich besprochen werden soll, keinen Einfluß der Verunreinigungen auf das Intensitätsverhältnis.

§ 14. Um nun aus den obigen Zahlen den mittleren Verlauf der Änderungskurve von log $\varkappa$ und log $p$ zu bestimmen, können wir die folgende Überlegung anstellen.

Wie schon mehrfach bemerkt wurde, brauchen die Werte von log $\varkappa$ auf verschiedenen Platten einander nicht gleich zu sein, selbst wenn sie bei demselben Drucke aufgenommen sind. Vielmehr muß zu den Werten von log $\varkappa$ in einer Platte immer eine konstante Größe hinzugefügt werden, um sie gleich den entsprechenden Werten von log $\varkappa$ in einer anderen Platte zu machen. Man darf also erst die Messungen an den drei Platten vereinigen, nachdem man die log $\varkappa$ von zwei der Platten „auf die dritte reduziert" hat. Wenn die Kurven aufgezeichnet sind, heißt dies, daß man die zwei Kurven so parallel zur log $\varkappa$-Achse verschieben muß, daß sie mit der dritten möglichst zusammenfallen. In der Fig. 6 ist dies gemacht. Die Punkte reihen sich dann sehr gut um die eingezeichnete Kurve ein. Die Kreise entsprechen den Zahlen der Platte 141, die aufrechtstehenden Kreuze denjenigen der Platte 140, die liegenden Kreuze denen der Platte 149 und die Dreiecke endlich der Platte 142 (vgl. p. 274), wo nur die Drucke verwendet sind, die sich aber sehr gut in das Bild

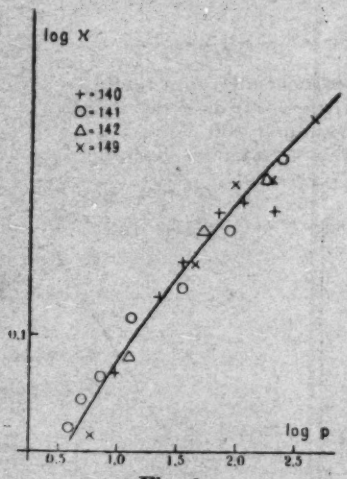


Fig. 6.

einordnen. Man sieht, daß die resultierende Kurve eine Gerade ist, mit Ausnahme des untersten Stückes, wo sie nach unten zu biegen scheint. Ob diese Biegung reell ist oder nicht,

Tabelle IV.

Relative Änderung von $H_\alpha$ und $H_\beta$ mit dem Drucke.

| Platten Nr. | Druck in $\mu$ $p$ | $\log \varkappa$ | $\varkappa$ | $\log p$ | Belicht.-Zeit | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 131 | 11.5 | 0.020 | 1,05 | 1,06 | 7,3 h | Beobachtungsraum feldfrei |
| | 32,5 | 0,012 | 1,03 | 1,52 | 7 „ | Mittlere Stromstärke 6 MA |
| | 56,0 | 0,051 | 1,12 | 1,75 | 8 „ | Spannung 200 Volt |
| | 56,0 | 0,065 | 1,16 | 1,75 | 6,3 „ | |
| 138 | 10,0 | 0,017 | 1,04 | 1,00 | 7 „ | 4,5 MA Beobachtungsraum feldfrei |
| | 57,5 | 0,047 | 1,11 | 1,76 | 3,5 „ | 3,5 |
| | 195 | 0,060 | 1,15 | 2,29 | 3,5 „ | 3 „ Spannung 200 Volt |
| 152 | 22,5 | 0,00 | 1,00 | 1,35 | 2,5 „ | Beobachtungsraum feldfrei |
| | 185 | 0,09 | 1,23 | 2,27 | 2,85 „ | Mittlere Stromstärke 7 MA |
| | | | | | | Spannung 200 Volt |
| | | | | | | Wasserstoff mit Kalium gereinigt |

können die Zahlen nicht entscheiden; die Drucke sind übrigens hier so klein, daß die Lichtstärke bereits stark gesunken war. Mit der stark verlängerten Expositionszeit steigen aber dann auch die möglichen Fehler.

Es muß gleich hier bemerkt werden, daß die lineare Abhängigkeit von $\log p$ ebensogut erhalten wird, wenn anstatt $\log \varkappa$ $\varkappa$ selbst als Ordinate verwendet wird. Die Änderungen sind nämlich so klein, daß die Änderungen von $\log \varkappa$ angenähert proportional den Änderungen von $\varkappa$ bleiben. Dagegen darf nicht $p$ an Stelle von $\log p$ gesetzt werden. Wir können also als Resultat der obigen Versuche ansetzen:

*Bei der Lichterregung mit Kathodenstrahlen ist das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ und $H_\gamma$ abhängig vom Drucke, und zwar so, daß zwischen den Drucken 10 und 400 $\mu$ angenähert eine lineare Beziehung zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem Logarithmus des Druckes besteht.*

Der Proportionalitätsfaktor ist dabei ca. $^1/_8$ oder 0,125. Wir können die Gleichung zwischen $\varkappa$ und $p$ auch so schreiben

$$\varkappa p^{-0{,}125} = \text{konst.}$$

Ich habe auch versucht, die Werte von $\log \varkappa$ gegen die Werte $\sqrt[3]{p}$ einzutragen, weil der mittlere Abstand der Molekeln proportional zu $\sqrt[3]{p}$ sind. Dann erhält man die Kurve in Fig. 7. Die Abhängigkeit ist hier sicher keine lineare; jedoch

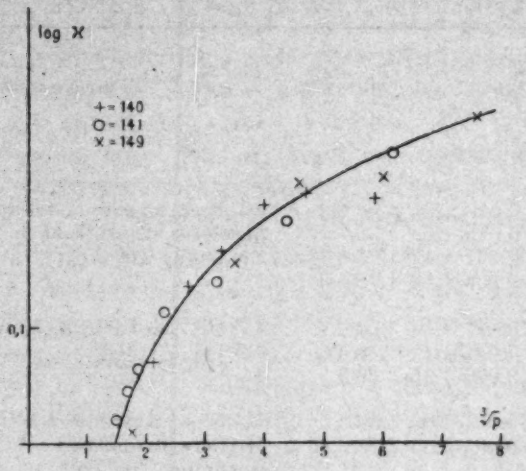



Fig. 7.

sind die Zahlen nicht so genau, daß man die genaue Beziehung bestimmen kann. Der mittlere Abstand der Molekeln wurde deshalb gewählt, weil dieser nach Bohr (p. 250) von entscheidendem Einfluß auf das Zustandekommen der Emission ist.

§ 15. Das oben mitgeteilte Resultat für die Linien $H_\beta$ und $H_\gamma$ wurde noch an den Linien $H_\alpha$ und $H_\beta$ nachgeprüft. Bei diesen Linien sind die Verhältnisse ganz bedeutend schwieriger als bei $H_\beta$ und $H_\gamma$. Vor allem verlangen die dann nötigen rotempfindlichen Platten eine sehr viel längere Expositionszeit, die in meinen Versuchen gewöhnlich 7 Stunden betrug; und es ist praktisch unmöglich, die Stromstärke während dieser langen Zeit absolut konstant zu halten. Die Wirkung, welche diese Schwankungen in der Lichtstärke auf die Schwärzung haben können, sind nicht direkt zu übersehen, so daß die Intensitätsmessung darunter leidet. Aber selbst bei der erwähnten langen Expositionszeit waren die erreichten Schwärzungen nur gering, so daß kleine Unterschiede in dem Grundschleier eine verhältnismäßig große Rolle spielen können. Dies zu berücksichtigen ist nicht möglich; man muß daher bei

diesen Messungen mit einem erheblich größeren möglichen Fehler rechnen als bei den Messungen von $H_\beta$ und $H_\gamma$. Als dritter ungünstiger Umstand kommt noch hinzu, daß die verwendeten Wratten und Wainwrights panchromatischen Platten eine viel geringere Gradation haben als die Ultrarapidplatten von Hauff. Derselbe Fehler in der Photometrierung wird sich deshalb bei diesen Platten etwa doppelt so stark bemerkbar machen in dem Intensitätsverhältnis als bei den Ultrarapidplatten.

Die Resultate der Versuche zeigt die Tab. IV. Die Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie früher. Man sieht, daß auch bei $H_\alpha$ und $H_\beta$ eine Abhängigkeit des Verhältnisses von dem Drucke zu existieren scheint; jedoch sind die Fehlerquellen so groß, daß mit absoluter Sicherheit nicht auf eine solche Abhängigkeit geschlossen werden darf. In Anbetracht der gefundenen Abhängigkeit bei $H_\beta$ und $H_\gamma$ darf man es wohl aber zum mindesten als wahrscheinlich hinstellen, daß auch eine Variation hier eintritt. Wenn die drei aus den drei Platten sich ergebenden Kurven wie oben übereinandergeschoben werden, ordnen sich auch hier die Punkte um eine gerade Linie.

Von den drei mitgeteilten Versuchsreihen halte ich Nr. 152 für die beste; sie ist auch mit heißer Kaliumzelle gemacht. Die Drucke waren hier so hoch gewählt, daß schon bei 3—4 Stunden Expositionszeit eine genügende Schwärzung erhalten wurde, und die Schwärzungsverhältnisse waren besonders günstig für eine genaue Ausmessung. Diese Platte ergibt einen Druckeffekt, der in demselben Sinne geht wie der früher bei $H_\beta$ und $H_\gamma$ gefundene, aber etwas kleiner ist. Auch die zwei anderen Platten ergeben ungefähr dieselbe Änderung; die Schwärzungen waren aber hier so verschieden, daß die Genauigkeit viel geringer ist als in Nr. 152. Natürlich dürfen auch hier die Zahlen von zwei verschiedenen Platten nicht direkt miteinander verglichen werden, wie dies schon früher auseinandergesetzt worden ist.

§ 16. In der Einleitung wurde die Möglichkeit erwähnt, daß der Druckeffekt durch Überlagerung von Licht, das nicht direkt von den Elektronen erregt war, vorgetäuscht werden konnte. Es liegt nahe an positives Licht zu denken, sowie an das von den langsamen sekundären Elektronen erregte

Licht. Zur Beurteilung dieser Frage wurden einige Versuche unternommen. Es wurden zuerst Aufnahmen von der Entladung in einem weiten Rohre gemacht, wo sich positives

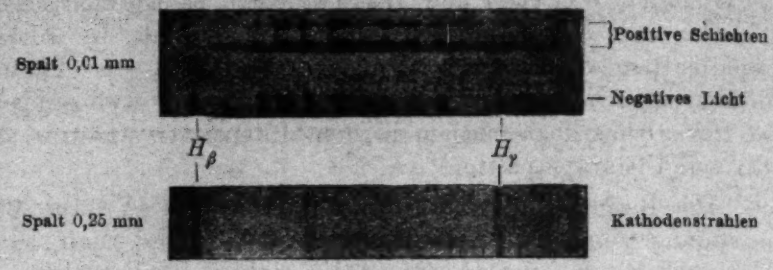



Fig. 8.

Licht ausbilden konnte. Die Kathode war eine Wehneltkathode. Die Entladung wurde auf den Spalt projiziert, so daß man nebeneinander die Spektren von dem Glimmlichte und vom positiven Lichte bekam. Die Spannung im Rohre war ca. 80 Volt. In Fig. 8 ist die Aufnahme wiedergegeben und daneben ist eine Aufnahme mit reiner Kathodenstrahlerregung. Man sieht (hoffentlich auch in der Reproduktion) sofort den großen Unterschied zwischen dem Spektrum des positiven Lichtes und den zwei anderen, wie das ja auch nicht anders zu erwarten war; im ersteren Spektrum treten die Serienlinien fast ganz zurück gegenüber dem Viellinienspektrum. Man darf daher schließen, daß *positives Licht nicht störend gewesen sein kann bei den Druckeffektaufnahmen.*

Aber auch die sekundären Kathodenstrahlen können nicht störend gewirkt haben; denn nach den Versuchen von Kossel[1]) u. a. ist ihre Geschwindigkeit selbst bei 1000 Volt Geschwindigkeit der primären Strahlen kleiner als die Ionisierungsspannung. Da der Beobachtungsraum feldfrei ist, so können sie auch nicht hier beschleunigt werden, wenn nicht durch Ladungen in Gas o. dgl. genügend starke Felder hervorgebracht sein sollten. Nun zeigen aber die Versuche von Fulcher[2]), daß langsame Kathodenstrahlen das Viellinienspektrum relativ viel stärker erregen als die schnellen Strahlen es tun. Da das Viellinienspektrum in den Druckeffektaufnahmen

1) W. Kossel, Ann. d. Phys. **37.** p. 393. 1912.
2) G. Fulcher, Physik. Zeitschr. **18.** p. 1137. 1912.

sehr schwach ist, kann also keine merkbare Lichterregung von den Sekundärstrahlen herrühren.

Es wurde auch direkt versucht, die langsamen Elektronen durch ein longitudinales Feld im Beobachtungsraume mög-

Tabelle V.

Einwirkung eines beschleunigenden Feldes auf $\varkappa = H_\beta/H_\gamma$

| Platte Nr. | log $\varkappa$ | $\varkappa$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 139 2 | 0,03 | 1,07 | Feldfreier Beobachtungsraum |
| 3 | 0,00 | 1,00 | 17 Volt beschleunigendes Feld |
| 4 | 0,02 | 1,05 | 36 „ „ „ |
| 5 | 0,99—1 | 0,98 | 110 „ „ „ |
| 6 | 0,99—1 | 0,98 | 220 „ „ „ |
| 7 | 0,02 | 1,05 | Feldfreier Beobachtungsraum |

Spannung 200 Volt, Stromstärke 3 MA, Druck 92 $\mu$ $H_2$

lichst zu beschleunigen oder jedenfalls in ihrer Geschwindigkeitsverteilung zu beeinflussen. Die Resultate einer Versuchsreihe sind in Tab. V angegeben. Wie man sieht, sind die Werte des Intensitätsverhältnisses $H_\beta/H_\gamma$ sowohl mit als ohne Feld merklich gleich.

### 7. Sauerstoff-Wasserstoff-Mischungen.

§ 17. Wie in der Einleitung bemerkt, hat der Einfluß von Sauerstoffzusatz zum Wasserstoff ein besonderes Interesse, weil er eine sehr starke Wirkung auf die allgemeine Entladung in einer Geisslerschen Röhre ausübt. Die Verhältnisse werden jedoch bei Sauerstoffzusatz dadurch kompliziert, daß unter dem Einflusse des glühenden Kathodenbleches eine teilweise Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff eintritt. Man hat also nicht nur Sauerstoff und Wasserstoff im Rohre, sondern auch Wasserdampf, und nur der Druck der zwei ersten Gase kann mit dem Mc Leod-Manometer gemessen werden, weil der Wasserdampf im gekühlten U-Rohre ausgefroren wird. Es wurde daher entweder so verfahren, daß der Gesamtdruck mit und ohne Glühen der Kathode gemessen wurde, oder es wurden der Partialdruck des Wasserstoffs bei abgestelltem Sauerstoff und umgekehrt der Partialdruck des Sauerstoffs bei abgestelltem Wasserstoff gemessen. Übrigens kommt es

## Tabelle VI.

Sauerstoffeinwirkung auf $\varkappa = H_\beta/H_\gamma$.

| Platte Nr. | $p$ Gesamt-Druck | Druck beim Glühen | log $\varkappa$ | $\varkappa$ | log $p$ | Berechn. log $p$ | Berechn. Druck | Bel.-Zeit | Stromstärke | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 142 | 13,2 | — | 0,063 | 1,15 | 1,12 | | | 14 m | 3,5 MA | |
| | 52,9 | — | 0,17 | 1,48 | 1,72 | | | 10 „ | 3,5 „ | |
| | 185,0 | — | 0,215 | 1,64 | 2,27 | | | 45 „ | 3,5 „ | |
| | 7,0 | 5,6 | 0,968—1 | 0,93 | | 0,60 | 4,0 | 45 „ | 3,5 „ | $KMnO_4$ auf ca. 140° C. |
| | 8,5 | 5,3 | 0,05 | 1,12 | | 0,95 | 8,9 | 65 „ | 3 „ | „ „ 130° „ |
| | 19,4 | 15,8 | 0,035 | 1,08 | | 0,85 | 7,1 | 20 „ | 3,5 „ | „ „ 130° „ |
| | 22,7 | 13,2 | 0,023 | 1,05 | | 0,80 | 6,3 | 30 „ | 3,5 „ | „ „ 145° „ |
| | 60,0 | 52,8 | 0,113 | 1,30 | | 1,38 | 24,0 | 26 „ | 2 „ | „ „ 148° „ |
| | Teildruck ohne Glühen von | | | | | | | | | |
| | $H_2$ | $O_2$ | | | | | | | | |
| 149 | 6,2 | — | 0,86—1 | 0,73 | 0,80 | | | 90 m | 3 MA | |
| | 43,1 | — | 0,005 | 1,01 | 1,63 | | | 15 „ | „ | |
| | 97,0 | — | 0,075 | 1,19 | 1,99 | | | 16 „ | „ | |
| | 220,0 | — | 0,080 | 1,20 | 2,34 | | | 18 „ | „ | |
| | 432,0 | — | 0,13 | 1,35 | 2,64 | | | 45 „ | „ | |
| | 45,7 | 12,3 | 0,00 | 1,00 | | 1,50 | 31,6 | 18 „ | „ | |
| | 54,5 | 12,3 | 0,995—1 | 0,99 | | 1,45 | 27,8 | 16 „ | „ | |
| | 54,5 | ca. 30 | 0,99—1 | 0,98 | | 1,40 | 25,0 | 16 „ | „ | |

Beobachtungsraum feldfrei, 200 Volt

Beobachtungsraum feldfrei, 200 Volt

nicht so auf eine genaue Druckmessung an, weil die Änderung von $\varkappa$ mit dem Drucke sehr klein ist.

Der Sauerstoff wurde durch elektrische Heizung von Kaliumpermanganat im Vakuum dargestellt; sein Druck konnte dann bequem durch Änderung des Heizstromes reguliert werden.

In Tab. VI sind die Resultate von zwei Versuchsreihen dargestellt. Die verwendeten Platten waren wiederum Hauff-Ultrarapid. In der 2. Vertikalreihe stehen die Drucke des Wasserstoffs, in der 3. die Gesamtdrucke beim Glühen der Kathode bzw. unten die Teildrucke ohne Glühen. In der 4. Reihe sind die Werte von $\log \varkappa$ angeführt. Für die drei ersten Aufnahmen, die mit reinem Wasserstoff gemacht worden sind, sind die Werte von $\log p$ in der 6. Vertikalreihe angegeben. In der 7. Reihe sind die Werte von $\log p$ angeführt, die den gemessenen $\log \varkappa$ in den Sauerstoffaufnahmen unter Zugrundelegung der früher bestimmten Druckeffektkurve entsprechen, in der 8. Reihe die daraus berechneten Drucke. Man sieht, daß diese Drucke durchaus innerhalb der Fehlergrenzen mit den in der 1. und 2. Vertikalreihe stehenden wirklichen Drucken übereinstimmen. Denn man muß bedenken, daß ein Fehler von $\pm 0{,}03$ in $\log \varkappa$ schon den berechneten Druck auf fast das Doppelte erhöht bzw. auf etwa die Hälfte verkleinert. Nun ist ein Fehler von 0,03 im $\log \varkappa$ sehr wohl möglich; wir dürfen es also als erwiesen betrachten, daß *der Sauerstoffzusatz keinen direkten Einfluß auf das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ und $H_\gamma$ hat.*

Es ist aber deutlich aus den mitgeteilten Zahlen zu ersehen, daß der berechnete Wert des Druckes, wenn man von einem Falle, wo der Druck sehr klein war, absieht, immer kleiner ist als sowohl der Gesamtdruck beim Glühen als der Partialdruck des Wasserstoffs ohne Glühen, und zwar stimmt er ziemlich genau mit dem Drucke, den der Wasserstoff wirklich in der Gasmischung hat, überein. Die Versuche deuten also darauf, daß *in der Wasserstoff-Sauerstoffmischung das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ und $H_\gamma$ nur abhängig von dem Partialdrucke des Wasserstoffs ist*; jedoch sind die Effekte so klein, daß die Fehler von derselben Größenordnung werden. Die obige Schlußfolgerung wird dadurch gestützt, daß sie in allen Fällen bis auf einen zutrifft, und durch die später zu besprechenden Versuche mit Argon-Wasserstoffmischungen.

§ 18. Auch diese Resultate wurden auf die Linien $H_\alpha$ und $H_\beta$ nachgeprüft. Obgleich die Fehler auch hier groß sind, weil der Strom in Wasserstoff-Sauerstoffmischungen leicht schwankt, kann man doch aus den Zahlen in Tab. VII sehen,

Tabelle VII.

Sauerstoffeinwirkung auf $\varkappa = H_\alpha/H_\beta$ (Platte 124).

| Druck | log $\varkappa$ | $\varkappa$ | Bel.-Zeit | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 26,4 $\mu$ $H_2$ | 0,035 | 1,08 | 7,1 h | Stromstärke 4,5 MA Spannung 200 Volt |
| 6 $\mu$ $H_2$ + 2,5 $\mu$ $O_2$ | 0,00 | 1,00 | 8 ,, | |
| Dasselbe | 0,035 | 1,08 | 7,75 ,, | |

daß das Intensitätsverhältnis von $H_\alpha/H_\beta$ innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist in reinem Wasserstoff und in Wasserstoff-Sauerstoffmischung. Die Bezeichnungen haben die frühere Bedeutung. Der Druck des Wasserstoffs war in den Sauerstoffaufnahmen bedeutend kleiner als in der Aufnahme mit reinem Wasserstoff, wenn man das Intensitätsverhältnis darauf korrigiert, wird die Übereinstimmung weniger gut; jedoch war die Schwärzung der Platte trotz siebenstündiger Exposition so schwach, daß man mit keiner größeren Genauigkeit rechnen kann.

### 8. Jod-Wasserstoff-Mischungen.

§ 19. Es wurden weiter Versuche gemacht mit Jodzusatz zu dem Wasserstoff. Obgleich das Jod nur in geringer Menge zugefügt werden kann, ohne daß die Entladung ganz ausgelöscht wird, schien mir dieser Zusatz besonders interessant, weil Jod eines der am stärksten elektronegativen Gase ist. Es wäre also möglich, daß die bei kleinen Sauerstoffmengen nicht beobachtete Änderung des Intensitätsverhältnisses bei einem kleinen Jodzusatze erfolgen konnte. Jod hat bekanntlich einen sehr starken Einfluß auf die allgemeine Entladung einer Geisslerschen Röhre, in noch höherem Grade wie Sauerstoff.

Das Jod war in festem Zustande in einem Glasrohre angebracht, welches mit dem Entladungsrohre mittels einer ca. 15 cm langen und 1 mm weiten Kapillare verbunden

war. Der Zufluß konnte durch einen mit Picein gedichteten, nicht gefetteten Hahn abgesperrt werden; zur größeren Sicherheit wurde das Jodgefäß bei den Vergleichsaufnahmen mit reinem Wasserstoff in eine Kältemischung getaucht. Der Eintritt des Joddampfes in die Pumpe wurde durch vorgeschaltete Kupferdrahtnetzspiralen verhindert.

Die Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, daß zuerst eine oder mehrere Wasserstoffaufnahmen gemacht wurden. Dann wurde der Hahn zum Jodgefäß geöffnet und dieses auf eine passende Temperatur gebracht, so daß Jod zum Wasserstoff gemischt wurde. Es wurden immer mehrere Aufnahmen bei verschiedener Temperatur des Jodgefäßes gemacht, wobei der Joddruck zuletzt so weit gesteigert wurde, daß die Entladung beinahe aussetzte. Dann wurde das Jodgefäß wieder gekühlt und der Hahn geschlossen. Es wurde davon abgesehen, gleich nachher eine Wasserstoffaufnahme zu machen, weil das Rohr jetzt mit Jod verunreinigt war. Vor der nächsten Aufnahme kam Hg-Dampf in das Rohr hinein, welcher alle Jodspuren beseitigte. Außerdem wurde noch zur weiteren Reinigung Entladung mit Wasserstofffüllung, wie oben beschrieben, verwendet.

Die Resultate von vier diesbezüglichen Versuchsreihen sind in Tab. VIII angegeben. In der 1. Vertikalreihe sind die Nummern der einzelnen Aufnahmen und die Gasfüllung vermerkt. Die mit H bezeichneten Nummern entsprechen reiner Wasserstoffüllung, die mit J bezeichneten solchen mit Jodzusatz. In der 2. Vertikalreihe stehen die Partialdrucke des Wasserstoffs in $\mu$ Hg. Es gab kein Mittel, um den Joddruck zu messen; er wird aber verhältnismäßig gering gewesen sein, weil die erwähnte Kapillare vor das Rohr geschaltet war. In der 3. Vertikalreihe stehen die gemessenen Werte von log $\varkappa$. Da die Aufnahmen zum Teil bei verschiedenem Drucke gemacht sind, können wir sie erst vergleichen, nachdem wir sie mit Hilfe der früher gefundenen Druckeffektkurve auf denselben Druck bezogen haben. Aus dieser Kurve kann man nämlich ersehen, wie viel die Werte von log $\varkappa$ in zwei verschiedenen Fällen wegen der Verschiedenheit des Druckes voneinander abweichen müssen; um sie vergleichbar zu machen, hat man also diesen Betrag an die eine Größe zu addieren. Dies ist für die drei ersten Versuchsreihen ge-

macht, indem alle Aufnahmen auf den Druck 17,6 $\mu$ bezogen sind; die vierte Platte ist auf den Druck 26,4 $\mu$ bezogen. Die

Tabelle VIII.

Jod-Einwirkung auf das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ und $H_\gamma$.

Mittlere Stromstärke 5 MA, Spannung 200 Volt.

| Platte Nr. | | $H_\gamma$-Druck | log $\varkappa$ | log $\varkappa$ red. | Mittel aus H | Mittel aus J | Gesamt-mittel | Auf log $\varkappa = 0{,}1$ reduz. Werte von log $\varkappa$ H | J | Expon.-Zeit | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 125 | H | 14,1 | 0,045 | 0,060 | 0,072 | 0,092 | 0,080 | 0,080 | | 53 m | Die Werte unter 8 und 9 sind erhalten worden, indem die Differenz zwischen 0,1 und das Gesamtmittel in 7 zu den Werte unter 4 addiert wurde. Unten sind die Mittelwerte ohne bzw. mit Jod, die Abweichungen von 0,1 heben sich auf, da $8 \times 0{,}015 = 11 \times 0{,}011$ ist. |
| | H | 8,8 | 0,045 | 0,060 | | | | 0,110 | | 48 ,, | |
| | J | 8,8 | 0,065 | 0,100 | | | | | 0,120 | 60 ,, | |
| | H | 7,0 | 0,005 | 0,065 | | | | 0,085 | | 60 ,, | |
| | J | 17,6 | 0,083 | 0,083 | | | | | 0,103 | 93 ,, | |
| 126 | H | 22,0 | 0,025 | 0,015 | 0,010 | 0,028 | 0,015 | 1,00 | | 55 m | |
| | H | 22,0 | 0,015 | 0,005 | | | | 0,090 | | 31 ,, | |
| | J | 22,8 | 0,043 | 0,030 | | | | | 0,115 | 55 ,, | |
| | J | 21,1 | 0,02 | 0,010 | | | | | 0,095 | 55 ,, | |
| | J | 15,8 | 0,01 | 0,015 | | | | | 0,100 | 120 ,, | |
| 127 | H | 14,1 | 0,01 | 0,025 | 0,025 | 0,009 | 0,017 | 0,108 | | 41 m | |
| | H | 14,1 | 0,01 | 0,025 | | | | 0,108 | | 52 ,, | |
| | J | 14,1 | 0,99—1 | 0,005 | | | | | 0,088 | 52 ,, | |
| | J | 14,1 | 0,998—1 | 0,013 | | | | | 0,096 | 73 ,, | |
| 129 | H | 26,4 | 0,01 | 0,010 | 0,01 | 0,001 | 0,003 | 0,107 | | 30 m | |
| | J | 26,4 | 0,005 | 0,005 | | | | | 0,102 | 40 ,, | |
| | J | 26,4 | 0,000 | 0,000 | | | | | 0,097 | 40 ,, | |
| | J | 26,4 | 0,99—1 | 0,995—1 | | | | | 0,092 | 37 ,, | |
| | J | 26,4 | 0,008 | 0,008 | | | | | 0,105 | 80 ,, | |
| | | | | | | | Gesamtmittel | 0,0985 | 0,1011 | | |

so gewonnenen Werte von log $\varkappa$ sind in der 4. Vertikalreihe angegeben.

Alle zu einer Platte gehörenden Werte von log $\varkappa$ dürfen nunmehr miteinander verglichen werden; man sieht, daß die

Zahlen praktisch gleich sind. Es ist kein systematischer Unterschied zwischen den Werten, die ohne Jod erhalten worden sind, und denen mit Jodzusatz zu bemerken. In der 5. und 6. Reihe stehen die Mittelwerte von den Aufnahmen ohne bzw. mit Jod für jede der vier Platten, in der 7. Vertikalreihe das Gesamtmittel. Die Unterschiede liegen hier durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Wir können aber noch die vier Platten zusammenschlagen in einer ähnlichen Weise, wie wir das schon bei den Druckeffektbeobachtungen machten, wenn wir bedenken, daß die Differenz zwischen den Werten von log $\varkappa$ in zwei Platten konstant sein muß. Dies drückt sich darin aus, daß die Gesamtmittelwerte in den vier Platten verschieden sind. Um unser Ziel zu erreichen, müssen wir also die log $\varkappa$ mit solchen Größen vermehren, daß die vier Mittelwerte gleich werden. Ich habe dies gemacht; die erhaltenen Werte sind unter Nr. 8 und 9 angeführt, wobei unter Nr. 8 die Aufnahmen mit reinem Wasserstoff, unter Nr. 9 die Jod-Wasserstoffaufnahmen angebracht sind. Wenn wir so das Gesamtmittel aus den Zahlen in Nr. 8 und 9 bilden, so erhalten wir die Werte, die unten stehen und die vollkommen innerhalb den Fehlergrenzen gleich sind; der Unterschied beträgt 0,0026. Dies entspricht einem Unterschiede in $\varkappa$ von 0,5 Proz. Wir dürfen es somit als erwiesen betrachten, daß

*ein Zusatz von Jod zum Wasserstoff keinen über die Fehlergrenzen hinausgehenden Einfluß auf das Intensitätsverhältnis der Linien $H_\beta$ und $H_\gamma$ bei Kathodenstrahlenerregung ausübt.*

Wir können dies auch so ausdrücken:

*Das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ und $H_\gamma$ in Jod-Wasserstoffmischungen ist nur von dem Partialdrucke des Wasserstoffs abhängig.*

Denn der Partialdruck des Jods muß notwendig sehr klein sein, wenn überhaupt eine Entladung zustandekommen soll.

§ 20. Es wurden auch zwei Reihen von Aufnahmen gemacht mit rotempfindlichen Platten, um die eventuelle Einwirkung von Jodzusatz auf das Intensitätsverhältnis von $H_\alpha$ und $H_\beta$ zu untersuchen. Leider ist es mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden, eine einigermaßen gleichmäßige Entladung in Wasserstoff mit Jodzusatz zu erhalten während der langen Expositionszeit, die in diesem Falle nötig war,

so daß die Fehler bei dieser Messung sehr groß sind. Man kann deswegen nur ganz grobe Übereinstimmung erwarten und die Messungen dürfen nur als Kontrollaufnahmen neben der Aufnahmen mit gewöhnlichen Platten betrachtet werden.

Die Resultate sind in der untenstehenden Tab. IX angegeben. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher. Man sieht, daß die Schwankung von $\varkappa$ sehr gut innerhalb der Fehlergrenzen liegt, mit Ausnahme von Nr. 2 in 124 und Nr. 4 in 130, wo $\varkappa$ bedeutend kleiner ist. Dies kann kaum ein Zufall sein; denn die Schwärzungsverhältnisse lagen günstig für eine genaue Ausmessung; die Abweichungen sind auch größer als der zu erwartende Fehler. Die Stromstärke war aber in diesen zwei Fällen so hoch gewählt, daß die Kathodenstrahlenentladung von hoher Spannung (200 Volt)

Tabelle IX.

Jodeinwirkung auf $\varkappa = H_\alpha/H_\beta$.

| Platte Nr. | $H_2$-Druck in $\mu$ | log $\varkappa$ | $\varkappa$ | Bel.-Zeit in h | Strom in MA | Spannung in Volt | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 124 H | 26,5 | 0,01 | 1,02 | 7,1 | 4,5 | 200 | |
| J | 23,0 | 0,93—1 | 0,85 | (7) | 20—30 | 60 | Strom |
| J | 12,5 | 0,00 | 1,00 | 6,5 | 7 | 200 | schwankend |
| 130 H | 26,4 | 0,007 | 1,01 | 7 | 5 | 200 | Auffänger isol. (verzög. Feld) |
| J | 26,4 | 0,030 | 1,07 | 8,5 | 5 | „ | |
| J | 26,4 | 0,022 | 1,05 | 9 | 3 | „ | |
| J | 26,4 | 0,896—1 | 0,79 | (3,75) | 30—50 | 60 | Feldfreier Beobachtungsraum |
| J | 27,2 | 0,99—1 | 0,98 | 8 | 5,5 | 200 | |
| H | 27,2 | 0,028 | 1,06 | 6,5 | 6,5 | „ | |

Die Klammern um die Belichtungszeit bedeuten, daß diese wegen des schwankenden Stromes keine Bedeutung hat.

in eine Bogenentladung von ca. 70 Volt umgeschlagen war. Wir haben es infolgedessen nicht mit einer reinen Kathodenstrahlenerregung zu tun, und dies erklärt wohl das kleinere $\varkappa$. Auch ist Absorption bei dieser starken Entladung nicht ausgeschlossen, welche eine ähnliche Wirkung haben kann.

Obgleich die Fehler groß sind, zeigen die mitgeteilten Zahlen doch, daß

*der Zusatz von Jod zum Wasserstoff keine feststellbare Wir-*

*kung auf das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ und $H_\gamma$ bei der Erregung mit Kathodenstrahlen ausübt.*

In den drei ersten Aufnahmen von Platte 130 traten die Strahlen aus der Anode in ein longitudinales Feld, welches dadurch hervorgebracht war, daß der Auffänger $Ap$ (Fig. 5) isoliert war, so daß er sich negativ auflud. In den drei letzten Aufnahmen war der Beobachtungsraum feldfrei. Es zeigte sich in keinem Falle ein Unterschied in den Werten von $\varkappa$.

### 9. Argon-Wasserstoffmischungen.

§ 21. Die Sauerstoffaufnahmen hatten es wahrscheinlich gemacht, daß das Intensitätsverhältnis nur von dem Partialdrucke des Wasserstoffs abhängt. Dies wurde bei dem dazu bequemeren Gase Argon geprüft und, wie die nachstehenden Zahlen zeigen werden, bestätigt gefunden. Zunächst seien aber einige Worte über die Darstellung des Argons usw. vorausgeschickt.

Das Argon wurde aus Bombensauerstoff dargestellt, aus welchem zuerst der Sauerstoff mit glühendem Kupfer entfernt wurde. Das so erhaltene Rohargon bestand aus ca. $^1/_3$ Argon und $^2/_3$ Stickstoff; es wurde zur Beseitigung des Stickstoffs über glühendes Calcium geleitet. Das gereinigte Argon zeigte dann die Stickstoffbande bei $\lambda$ 3914 nur ganz schwach, wenn die Argonlinien schon überexponiert waren; es enthielt aber etwas Wasserstoff aus dem Calcium. Da es aber immer mit Wasserstoffzusatz verwendet wurde, war dieser geringe Wasserstoffgehalt völlig belanglos. Um reines Gas zu haben, wurde auch hier die Wiensche Durchströmungsmethode verwendet, wobei das abgepumpte Argon nicht mehr zur Verwendung gelangte.

Leider besitzt das Argon die unangenehme Eigenschaft, daß die Zerstäubung des Glühbleches darin sehr stark ist; das Blech brennt infolgedessen schon nach einer oder ein paar Stunden durch, und das Rohr wird innen so stark geschwärzt, daß es gereinigt werden muß. Es zeigte sich hier der Vorteil der früher beschriebenen Anordnung, daß die Zerstäubung nur bis zum inneren Rohre gelangen konnte; der Beobachtungsraum blieb völlig frei von Beschlag. Man kann ziemlich viel Argon zum Wasserstoff zusetzen, ohne daß die Argonlinien zu stark werden. Leider liegt aber eine schwache rote Argonlinie bei $\lambda$ 4387,20 und eine schwache

blaue Argonlinie bei $\lambda$ 4337,24, die bei der relativ kleinen Dispersion meines Spektrographen und bei der notwendigen Spaltweite kaum von $H_\gamma$ $\lambda$ 4339 zu unterscheiden sind. Diese Linien sind jedoch nach Kayser[1]) und Eder u. Valenta sehr viel schwächer als die danebenliegenden Argonlinien $\lambda$ 4348,22 bzw. $\lambda$ 4345,32 im blauen und roten Spektrum. Kayser gibt übereinstimmend mit Eder u. Valenta die Intensität der zwei Linien $\lambda$ 4337,20 und $\lambda$ 4337,24 die Nummer 1, als die kleinste in ihrer Skala, während für die zwei anderen Linien die größte Nummer, 10, aufgeführt wird (Kayser setzt für $\lambda$ 4345,32 nur 4). Bei der angewandten Menge von Argon waren die letztgenannten zwei Linien ungefähr ebenso stark geschwärzt wie die Wasserstofflinie $H_\gamma$. Es ist daher kaum anzunehmen, daß die zwei schwachen Linien $\lambda$ 4337 in merkbarer Intensität über $H_\gamma$ überlagert gewesen sind. Immerhin bleibt natürlich eine kleine Unsicherheit bestehen, die nur durch Anwendung von größerer Dispersion beseitigt werden kann. Eine Registrierung der Schwärzungsverteilung in und neben der Linie $H_\gamma$ zeigt keine Unregelmäßigkeiten, die auf eine eventuelle Überlagerung deuten konnten. Fig. 9 ist eine Zeichnung nach der Registrierplatte, wo die Wasserstofflinie zwischen den zwei Argonlinien $\lambda$ 4348 und $\lambda$ 4332 zu sehen ist. Bei $H_\beta$ liegen keine störenden Argonlinien. Von den aufgenommenen Platten war nur eine brauchbar für die Photometrierung, weil die Schwärzungsverhältnisse sonst ungünstig lagen. Leider mußte mit einem relativ engen Spalt, 0,10 mm, gearbeitet werden, weil sonst Überlagerungen störend wirkten. Die Linien sind dann so schmal, daß die Sicherheit der Photometrierung darunter leidet; dies zeigt sich z. B. darin, daß die Schwärzungskurvenstücke, welche mit Hilfe des Doppelfeldes bestimmt werden, nicht genau parallel werden. Es wurde daher möglichst eine mittlere Kurve gezeichnet und verwendet. Die Resultate der Ausmessung von dieser Platte zeigt Tab. X. Die Bezeich-

Fig. 9.

1) H. Kayser, Handb. d. Spektr. V.

nungen sind dieselben wie früher. Ähnlich wie wir es bei den Jodaufnahmen gemacht haben, ist auch hier die letzte Aufnahme auf den Druck der anderen reduziert. Man sieht,

Tabelle X.

Argoneinwirkung auf $\varkappa = H_\beta/H_\gamma$.

Stromstärke 4,5 MA, Spannung 200 Volt, Beobachtungsraum feldfrei.

| Platte Nr. | Gasfüllung | Gesamt-Druck in $\mu$ | log $\varkappa$ | Red. log $\varkappa$ | Bel.-Zeit |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | $H_2$ | 48 | 0,305 | 0,305 | 13 Min. |
| 2 | 80% $H_2$ + 20% Ar | 73 | 0,30 | — | 14 „ |
| 3 | $H_2$ | 48 | 0,305 | 0,305 | 13 „ |
| 4 | 70% $H_2$ + 30% Ar | 63 | 0,265 | — | 21 „ |
| 5 | $H_2$ | 12 | 0,19 | 0,27 | 20 „ |

daß die Aufnahmen mit und ohne Argon innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert des Intensitätsverhältnisses von $H_\beta$ und $H_\gamma$ liefern.

§ 22. Die Versuche mit Mischungen von Wasserstoff mit bzw. Jod, Sauerstoff und Argon haben also ergeben, um es nochmals kurz zu wiederholen, daß das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ zu $H_\gamma$ und, soweit es untersucht werden konnte, auch das von $H_\alpha$ zu $H_\beta$ nicht geändert wird, wenn zu Wasserstoff von einem gewissen Drucke Zusätze von den genannten fremden Gasen gemacht wird. Jedoch konnte man nicht so viel zusetzen, daß die dadurch bewirkte Druckerhöhung, wenn sie durch Wasserstoff bewirkt wäre, eine mit völliger Sicherheit feststellbare Änderung im Intensitätsverhältnis hervorgebracht hätte. Es konnte also noch nicht sicher entschieden werden, ob der Gesamtdruck oder der Partialdruck des Wasserstoffs maßgebend ist für das Intensitätsverhältnis der Linien.

Für die stark elektronegativen Gase wie Jod verbietet es sich von selbst, große Mengen zuzusetzen, weil dann die Entladung so stark zurückgedrängt wird, daß kein Leuchten mehr zu beobachten ist. Sauerstoff wirkt ebenso, wenn auch in geringerem Grade, und außerdem tritt sein Spektrum störend auf. Stickstoff leuchtet so stark bei der Kathodenstrahlenerregung, daß sein Spektrum schon bei ganz geringer

Zumischung störend wirkt; er scheidet daher auch aus. Das Argonspektrum tritt schon bei mäßiger Zumischung von Argon zum Wasserstoff auf; das einzige Gas, was in großer Menge zugesetzt werden kann, ist ein elektropositives, dessen Ionisierungsspannung bedeutend höher als diejenige des Wasserstoffs liegt und das keine Linien in der Nähe von den Balmerlinien hat. Ein solches Gas haben wir im Helium.

Das Helium sendet bekanntlich bei Kathodenstrahlenerregung ein Linienspektrum aus, das aus den bekannten Serien des Heliums und des sog. Parheliums besteht. Alle diese Linien liegen durch genügende Zwischenräume von den Balmerlinien entfernt. Nach Bohr weiß man aber, daß Helium auch eine Serie besitzt, deren geraden Glieder mit den Balmerlinien bis auf ein paar Ångström zusammenfallen. Dies wäre natürlich bei der benutzten Dispersion verhängnisvoll, wenn nicht diese Heliumlinien nur unter ganz bestimmten Umständen auftreten. Nach den Versuchen von Rau[1]) scheint es, daß sie eine viel größere Ionisierungsspannung besitzen als die gewöhnlichen Heliumlinien. Es ist auch durchaus nicht anzunehmen, daß nur die geraden, mit den Balmerlinien zusammenfallenden Glieder dieser Serie auftreten sollten; wenn man daher die ungeraden Glieder nicht beobachtet, so werden auch die geraden nicht vorhanden sein. Auf meinen Platten traten die ungeraden Linien nicht auf; wir dürfen daher von einer etwaigen Fälschung unserer Resultate durch solche Heliumlinien völlig absehen.

### 10. Helium-Wasserstoffmischungen.

§ 23. Das zu den Versuchen verwendete Helium wurde aus Monazitsand durch Erhitzen auf Rotglut im elektrischen Ofen dargestellt und in einen $1\,^1/_2$ Liter fassenden Vorratsraum hinübergepumpt. Das so erhaltene Gas enthielt nur wenige Prozent Helium; zur Reinigung wurde es mehrere Stunden mit vorher gut entgaster Kokoskohle in flüssiger Luft in Berührung gelassen. Wenn diese Operation ein paar Mal wiederholt und die Kohle jedesmal frisch entgast wurde, erhielt man ein sehr reines Helium, das nur noch die Wasserstofflinien bei hinreichend langer Exposition schwach zeigte. Da es bekannt ist, wie sehr leicht irgend welche Ver-

1) H. Rau, Sitzungsber. d. Physik.-Med. Ges. Würzburg 1914.

unreinigungen des Heliums im Spektrum sichtbar werden, so darf daraus geschlossen werden, daß der Wasserstoffdruck sehr niedrig gewesen ist und neben den nachher zugesetzten Wasserstoffmengen keine Rolle gespielt hat.

Wenn man auch bei diesen Versuchen die Durchströmungsmethode hätte verwenden wollen, müßte man ziemlich bedeutende Heliummengen haben; da mir solche nicht zur Verfügung standen, habe ich von vornherein darauf verzichten müssen. Es zeigte sich aber, daß eine völlig befriedigende Reinheit des Heliums auch erreicht werden konnte, wenn das Kohlegefäß in flüssiger Luft in ständiger Verbindung mit dem Entladungsrohre stand. Dank der etwas geringeren Absorptionsfähigkeit der Kohle für Wasserstoff konnte man auch in dieser Weise einen konstanten Wasserstoffdruck im Rohre erzeugen, wenn man den Wasserstoff aus einem Vorratsraume durch eine Kapillare ständig zuströmen ließ; die Kohle wirkte dann wie eine Pumpe, die nur Wasserstoff, nicht aber Helium fortschaffte.

§ 24. Bei den Versuchen mit Helium-Wasserstoffgemischen, die in Leipzig ausgeführt wurden, wurde ein anderer Spektrograph und ein anderes Doppelfeld verwendet als bei den im vorhergehenden beschriebenen. Die Dispersion des Spektrographen war um ca. $^2/_3$ kleiner, aber dafür war die Lichtstärke ganz bedeutend größer. Die Belichtungszeiten konnten daher bedeutend herabgesetzt werden, wodurch die Versuche an Genauigkeit etwas gewinnen. Leider waren die verwendeten Platten nicht immer gleichmäßig empfindlich, so daß die Genauigkeit dadurch wieder herabgedrückt wurde.

Das verwendete Entladungsrohr war ganz ähnlich dem früher verwendeten gebaut.

Es wurden zunächst ein paar orientierende Versuche gemacht mit relativ geringem Heliumdruck; die Resultate dieser Versuche sind in der Tab. XI angegeben. Links stehen die Bedingungen bei der Aufnahme, rechts die gemessenen Werte von $\log \varkappa$ und $\varkappa$. Wie früher, dürfen auch hier zwei zu verschiedenen Platten gehörige Zahlen nicht direkt miteinander verglichen werden. Man sieht schon aus diesen Versuchen, daß keine Rede davon sein kann, daß $\log \varkappa$ dem Gesamtdrucke des Gases folgt. In den Fällen, wo das Gas als Helium angegeben ist, bedeutet dies, daß es Helium mit einer kleinen

Tabelle XI.

Spannung 220 Volt. Feldfreier Beobachtungsraum.

| Platte Nr. | Strom | Belicht.-Zeit | Gasfüllung | log $\varkappa$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 4 MA | 3 Min. | $H_2$ 9 $\mu$ | 0,08 | 1,20 |
| | 3 „ | 1,5 „ | He 35 $\mu$ ohne bes. $H_2$-Zusatz | 0,00 | 1,00 |
| 162 | 3 MA | 3 Min. | He 23 $\mu$ | 0,03 | 1,07 |
| | 3 „ | 1,5 „ | | 0,00 | 1,00 |
| | 2 „ | 3 „ | He 65 $\mu$ | 0,09 | 1,23 |
| | 2 „ | 1,5 „ | $H_2$ 40 $\mu$ | 0,30 | 2,00 |
| 163 | 2 MA | 3 Min. | He 65 $\mu$ | 0,03 | 1,07 |
| | 2 „ | 1 „ | | 0,10 | 1,26 |
| | 2 „ | 5 „ | | 0,14 | 1,38 |
| | 2 „ | 1 „ | He 65 $\mu$ + 10 $\mu$ $H_2$ | 0,16 | 1,44 |
| | 2 „ | 100 Sek. | | 0,17 | 1,48 |
| | 2 „ | 125 „ | He 100 $\mu$ | 0,05 | 1,12 |
| | 2 „ | 3 Min. | He 155 $\mu$ | 0,13 | 1,35 |
| | 2 „ | 1 „ | | 0,08 | 1,20 |

unbestimmten Menge Wasserstoff war, welcher aus der Glühkathode herauskam und von der Kohle allmählich absorbiert wurde.

Einen quantitativen Wert darf man indessen diesen Resultaten nicht beilegen; denn die Platten waren zum Teil unregelmäßig verschleiert, so daß Fehler in den Schwärzungen möglich sind. Außerdem waren die Wasserstoffdrucke unbestimmt.

§ 25. Es wurden daher noch weitere Versuchsreihen gemacht; zwei mußten verworfen werden, bzw. weil die Schwärzungen allzu klein herauskamen und weil sich zeigte, daß die Spannung durch einen Fehler sehr gering gewesen war und überdies stark geschwankt hatte. Um die Mängel des Plattenmaterials etwas auszugleichen, wurden für die zwei letzten und entscheidenden Versuchsreihen je zwei Platten verwendet, so daß jede Aufnahme in gleicher Weise auf zwei verschiedene Platten gemacht wurde. Diese Vorsichtsmaßregel zeigte sich als sehr vorteilhaft; denn die Werte für das Intensitätsverhältnis, welche von den beiden Platten erhalten wurden, wichen zum Teil nicht unerheblich voneinander ab.

In der folgenden Tab. XII geben wir zunächst die Resultate der Platte 171, die einzeln aufgenommen wurde. Die zwei ersten Aufnahmen dieser Platte wurden mit Helium von

Tabelle XII.

Nr. 171. Spannung 220 Volt, Stromstärke 2 MA

| Belicht.-Zeit | Gasfüllung | log $\varkappa$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|
| 3,3 Min. | He 220 $\mu$ | 0,04 | 1,10 |
| 6 „ | | 0,00 | 1,00 |
| 3 „ | He 26 $\mu$ | 0,11 | 1,29 |
| 6 „ | | 0,14 | 1,38 |

220 $\mu$ Druck gemacht, die zwei letzten mit Wasserstoff von 26 $\mu$ Druck. In den ersten war der Wasserstoffdruck sehr klein und sicher viel kleiner als 26 $\mu$. Man sieht, daß trotz der großen Steigerung des Gesamtdruckes log $\varkappa$ kleiner geworden ist. Dies ist ungezwungen zu erklären, wenn man schließt, daß log $\varkappa$ dem Partialdrucke des Wasserstoffs folgt; denn dieser ist im ersteren Falle viel kleiner.

In der nächsten Tab. XIII geben wir die Resultate der

Tabelle XIII.

Nr. 174 und 175. Strom 2 MA, Spannung 220 Volt, Beobachtungsraum feldfrei.

| Platte Nr. | Belicht.-Zeit | Gasfüllung | log $\varkappa_1$ | log $\varkappa_2$ | Mittel log $\varkappa$ | Gesamt-Mittel | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 Min. | He 220 $\mu$ | 0,04 | 0,11 | 0,075 | 0,08 | 1,20 |
| 2 | 2,5 „ | He 215 $\mu$ + $H_2$ 25 $\mu$ | 0,13 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 1,32 |
| 3 | 5 „ | | 0,12 | 0,12 | 0,12 | | |
| 4 | 5 „ | $H_2$ 50 $\mu$ | 0,08 | 0,13[1] | 0,10 | 0,11 | 1,29 |
| 5 | 2,5 „ | | 0,13 | 0,10 | 0,115 | | |
| 6 | 6 „ | $H_2$ 13 $\mu$ | 0,07 | 0,02 | 0,045 | 0,05 | 1,12 |

Nr. 176 und 177. Strom 2 MA, Spannung 110 Volt, Beobachtungsraum feldfrei.

| Platte Nr. | Belicht.-Zeit | Gasfüllung | log $\varkappa_1$ | log $\varkappa_2$ | Mittel log $\varkappa$ | Gesamt-Mittel | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 Min. | $H_2$ 32 $\mu$ | 0,12 | 0,125 | 0,12 | 0,13 | 1,35 |
| 2 | 6 „ | | 0,14 | 0,135[1] | 0,14 | | |
| 3 | 3 „ | He 210 $\mu$ | 0,02 | 0,985-1 | 0,00 | 0,02 | 1,05 |
| 4 | 6 „ | | 0,04 | 0,03 | 0,035 | | |
| 5 | 2,5 „ | He 205 $\mu$ + $H_2$ 20 $\mu$ | 0,75 | 0,065 | 0,07 | 0,10 | 1,26 |
| 6 | 5 „ | | 0,11 | 0,13 | 0,12 | | |

1) Weniger zuverlässig.

zwei letzten Versuchsreihen, die mit aller Sorgfalt ausgeführt wurden, die eine mit 220 Volt, die andere mit 110 Volt Spannung.

Aus der ersten Tabelle ersehen wir, daß in dem Versuche mit einer Mischung von 215 $\mu$ Helium und 25 $\mu$ Wasserstoff das Intensitätsverhältnis ungefähr ebenso groß ist wie in reinem Wasserstoff bei 50 $\mu$. Wenn das Verhältnis nur von dem Partialdrucke des Wasserstoffs abhängig ist, sollte log $\varkappa$ im ersteren Falle um ca. 0,03 kleiner sein als im zweiten Falle, während es in Wirklichkeit um 0,01 größer ist. Der Unterschied liegt an der Grenze der Meßgenauigkeit; mit Sicherheit geht aber aus den Zahlen hervor, daß log $\varkappa$ nicht dem Gesamtdrucke folgt. In der zweiten Tabelle ist log $\varkappa$ bei reinem Wasserstoff von 32 $\mu$ um 0,03 größer als in der Mischung von 205 $\mu$ Helium und 20 $\mu$ Wasserstoff. Wenn log $\varkappa$ dem Partialdrucke des Wasserstoffs folgt, hätte der Unterschied 0,02 zu sein.

Bei Helium ohne Wasserstoffzusatz ist entsprechend dem geringen Partialdrucke des Wasserstoffs log $\varkappa$ klein. Zu bemerken ist noch, daß in Nr. 1 in den Platten 174 und 175 der Wasserstoffdruck relativ groß war, weil diese Aufnahmen gemacht wurden, während der Wasserstoff von der Kohle langsam absorbiert wurde. Dementsprechend ist log $\varkappa$ relativ groß, obwohl lange nicht so groß, wie es dem Gesamtdrucke der Gasmischung entspräche.

Wir müssen also aus unseren Messungen den Schluß ziehen, daß

*in Mischungen von Wasserstoff und Helium bei Kathodenstrahlenerregung das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ zu $H_\gamma$ nur abhängig ist von dem Partialdrucke des Wasserstoffs,*

innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Messungen und bei den untersuchten Drucken und Mischungsverhältnissen der beiden Gase.

### II. Der Druckeffekt in Helium.

§ 26. Durch die vorhergehenden Versuche ist nun bewiesen, daß das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ zu $H_\gamma$ bei Kathodenstrahlenerregung wächst, wenn der Druck des erregten Gases durch *Wasserstoff*zusatz erhöht wird, daß dagegen keine Änderung eintritt, wenn eine gleiche Druckerhöhung durch *Helium*zusatz bewirkt wird. Wenn man an die früher ge-

gebene, aus der Bohrschen Theorie folgende Erklärung des Druckeffektes festhält, so kann dies schwerlich anders gedeutet werden, als daß die Heliumatome nicht oder nur in sehr geringem Grade die Fähigkeit besitzen, störend zu wirken, was sehr gut im Einklange mit der geringen Elektronenaffinität des Heliums steht.

Man dürfte aber dann mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß, vorausgesetzt, daß die Heliumlinien in ähnlicher Weise emittiert werden wie die Balmerlinie, die Intensitätsverteilung in einer Heliumserie unabhängig von dem Heliumdrucke sei; es dürfte in den Heliumserien kein Druckeffekt vorhanden sein.

Das Helium besitzt zwei Systeme von Serien, die von je einer Hauptserie und zwei Nebenserien bestehen. Die Nebenserien des einen Systems bestehen aus einfachen Linien, die des zweiten Systems aus Dubletten. Man bezeichnet oft das erste System als die Parheliumlinien, das zweite System als die Heliumlinien, obgleich sie beide dem Helium gehören; wir wollen aus Bequemlichkeitsgründen diese Bezeichnung auch benutzen.

Von Sommerfeld[1]) ist der Zustand des Heliumatoms bei der Emission dieser Linien angegeben; wir haben es demnach hier mit dem neutralen Heliumatom zu tun. Von den zwei Elektronen des neutralen Atoms rotiert das Innere in einer festen engen Bahn um den Kern, während das zweite in verschiedenen weiter außen liegenden Bohrschen Bahnen rotiert. Wenn dieses zweite Elektron von einer Bahn zu einer anderen fällt, emittiert es eine der genannten Linien. Es gibt nun verschiedene Arten von diesen äußeren Bahnen, je nachdem sie in der Ebene der Bewegung des festen Elektrons liegen oder nicht. Ausgezeichnet sind die Bahnen, die in dieser Ebene liegen; für sie ist nämlich der Kern mit dem rotierenden Elektron angenähert als ein einfach geladener Kern zu betrachten; das System ist also etwa dasselbe wie das Wasserstoffatom. Infolgedessen entsprechen die Bahnen in dieser Symmetrieebene nahe den Bahnen des Wasserstoffatoms, und die Linien, die beim Überspringen des Elektrons von einer Bahn zur innersten entstehen, liegen in der Nähe der Balmerlinien.

1) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. bayr. Akad. p. 131. 1916.

Nach Sommerfeld sind die Hauptserien und die ersten Nebenserien in dieser Weise „wasserstoffähnlich", die ersten Nebenserien viel mehr als die Hauptserien. Die zweiten Nebenserien haben dagegen bei Wasserstoff kein Analogon. Wir können daher am besten die Verhältnisse bei der Emission der ersten Nebenserie des Heliums und Parheliums und der zwei Hauptserien mit denjenigen bei der Emission der Wasserstofflinien vergleichen. Wenn wir daher in diesen Serien einen Druckeffekt finden sollten, so wäre es wahrscheinlich, daß er dieselbe Ursache hat wie der Druckeffekt bei Wasserstoff. Dann würden wir aber vor dem Widerspruche stehen, daß Helium auf Heliumatome, dessen eines Elektron sich in einer äußeren Bahn befindet, störend wirkt, dagegen auf Wasserstoffatome, wo das Elektron sich in einer äußeren Bahn bewegt, nicht störend einwirken. Denn da die Heliumatome und die Wasserstoffatome, wie wir oben sahen, in einigem Abstande vom Kerne völlig gleich wirken, so ist nicht anzunehmen, daß die eine Art von Atomen leichter zu stören ist als die andere. — Im folgenden sollen nun einige Versuche beschrieben werden, die zur Lösung dieser Frage dienen sollten.

Für die Untersuchung kamen nur die Linien in Betracht, die in dem photographierbaren Teile des sichtbaren Spektrums liegen, und von diesen fielen wieder einige aus wegen ihrer geringen Lichtstärke, welche einen genauen Vergleich mit den anderen stärkeren Linien nicht gestattete. Wegen der Verschiedenheit der Schwärzungskurven in dem sensibilisierten Bereiche der farbenempfindlichen Platten und in dem Bereiche der natürlichen Empfindlichkeit wurde von der Verwendung farbenempfindlicher Platten abgesehen und mit gewöhnlichen Platten gearbeitet. Die Linien, die so gemessen werden konnten, waren die in der folgenden Tab. XIV verzeichneten.

Tabelle XIV.

| λ | Bezeichnung | λ | Bezeichnung | λ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 5016 | Ph H 3 | 4438 | Ph II N 5 | 4026 | He I N 5 (Ph II N 7) |
| 4922 | Ph I N 4 | 4388 | Ph I N 5 | 3965 | Ph H 4 |
| 4713 | He II N 4 | 4144 | Ph I N 6 | 3889 | He H 3 |
| 4472 | He I N 4 | 4120 | He II N 5 | | |

In der Fig. 10 ist der in Betracht kommende Teil des Heliumspektrums vergrößert wiedergegeben. Die Aufnahme wurde mit einer Mischung aus Wasserstoff und Helium gemacht und mit einer Spaltbreite, wie sie auch bei den anderen Aufnahmen verwendet wurde (0,10 mm). Man sieht neben den in sehr verschiedener Intensität auftretenden Heliumlinien noch $H_\beta$, $H_\gamma$ und $H_\delta$ samt dem Vielliniensprektrum des Wasserstoffs. Bei dieser Spaltbreite war, wie auch aus der Figur hervorgeht, keine Überlagerung der Linien zu befürchten. Zur leichteren Orientierung ist die Serienzugehörigkeit der Linien in der Figur angegeben.

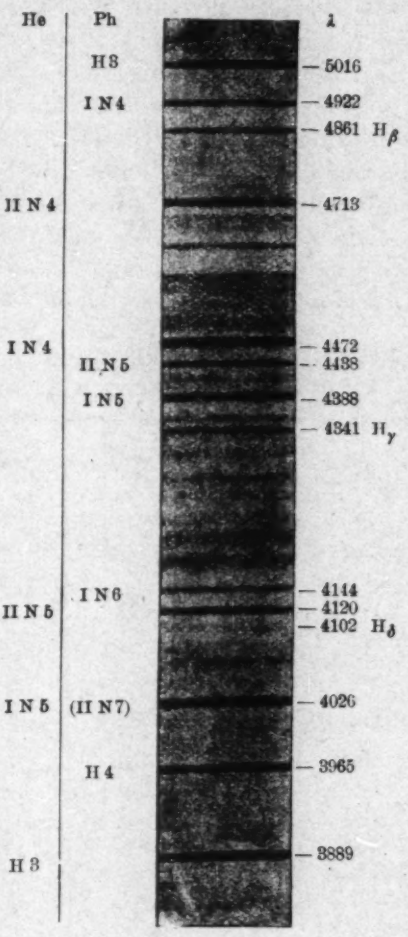



Fig. 10.

Die Linien Ph I N 4 und He I N 4 entsprechen $H_\beta$, Ph I N 5 und He I N 5 $H_\gamma$ usw. Die innere Bahn der Hauptserienlinien ist nicht wasserstoffähnlich; wir können daher diese Linien nicht direkt den Wasserstofflinien nebenstellen. Die äußeren Bahnen sind aber wasserstoffähnlich, und zwar ist die äußere Bahn von Ph H 3 oder He H 3 angenähert mit der äußeren Bahn von $H_a$ zu vergleichen usw.

§ 27. Zu den Messungen wurde dieselbe Anordnung wie früher verwendet. Für diese Zwecke war allerdings das Doppelfeld weniger geeignet, weil man hier wegen der größeren Intensitätsunterschiede der zu vergleichenden Linien die ganze Schwärzungskurve genau kennen muß. Da indessen vor-

läufig nur eine qualitative Untersuchung beabsichtigt war, wurde aus Zeitmangel von der Verwendung einer besseren Methode abgesehen. Man hatte nämlich eine sehr gute Kontrolle darin, daß immer wenigstens zwei Aufnahmen derselben Erscheinung mit verschiedener Expositionszeit gemacht wurden; wenn die Schwärzungskurve richtig gezeichnet war, müßten die berechneten Intensitäten von entsprechenden Linien ein konstantes Verhältnis haben. Dies war auch bis auf ein paar Ausnahmen, die offenbar aus irgend welchen besonderen Gründen aus dem Systeme herausfielen, der Fall.

In der untenstehenden Tabelle sind die Logarithmen der Intensitätsverhältnisse je zweier Linien bei verschiedenen Drucken in zwei getrennten Versuchsreihen angeführt. Die

Tabelle XV.

| Linien | Nr. 166. 220 Volt. 1 MA | | | | Nr. 172. 220 Volt | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 2 MA | 1 MA |
| | 20 $\mu$ | 30 $\mu$ | 125 $\mu$ | 240 $\mu$ | 38 $\mu$ | 220 $\mu$ |
| Ph I N 4<br>Ph I N 5 | — | 0,00 | 0,165 | 0,150 | 0,00 | 0,13 |
| Ph I N 5<br>Ph I N 6 | — | 0,00 | 0,075 | 0,110 | 0,00 | 0,05[1]) |
| Ph I N 5<br>Ph II N 5 | — | 0,00 | 0,045 | 0,060 | (0,00) | (0,03) |
| Ph H3<br>Ph H 4 | 0,95—1 | 0,00 | 0,135 | 0,230 | 0,00 | 0,18 |
| He I N 4<br>I N 5 | — | 0,00 | 0,195 | 0,290 | 0,00 | 0,16 |
| He I N 5<br>II N 5 | — | 0,00 | 0,255 | 0,255 | (0,00) | (0,09) |
| Exp.-Zeit | 5 Min. | 2 u. 5 M. | 1 u. 3 M. | 1 u. 3 M. | 6 Min. | 1 u. 3 u. 6 M. |

Zahlen sind in einem willkürlichen Maße; der besseren Vergleichbarkeit wegen sind die log $\varkappa$ bei 30 $\mu$ bzw. bei 38 $\mu$ gleich Null gesetzt. Die Spannung war in beiden Fällen 220 Volt; die Stromstärke war im ersten Falle überall 1 MA, im zweiten Falle bzw. 2 und 1 MA. Aus dem

1) Weniger zuverlässig.

letzteren Grunde sind die Zahlen, die einen Vergleich zwischen verschiedenen Serien geben, in der letzten Aufnahme in Klammern gesetzt, weil die Änderung der Stromstärke allein eine Änderung des Intensitätsverhältnisses hervorbringt. Daß dies innerhalb einer Serie nicht der Fall ist, war durch einen besonderen Versuch festgestellt.

Aus den Versuchen ist deutlich zu ersehen, daß ein Druckeffekt existiert und daß er im selben Sinne geht wie beim Wasserstoff; *mit steigendem Drucke werden die ersten Glieder einer Serie relativ stärker.*

Die Zuverlässigkeit obiger Zahlen wird dadurch etwas erhöht, daß sie zum Teil Mittelwerte aus zwei Aufnahmen darstellen, welche mit verschiedener Expositionszeit gemacht waren. Die Expositionszeit steht unterhalb jeder Vertikalkolonne. Aus den früher genannten Gründen muß man sich aber hüten, quantitative Schlüsse daraus zu ziehen; dazu ist die verwendete Meßmethode nicht genau genug.

### 12. Diskussion der Resultate.

§ 28. Die vorliegende Untersuchung wurde mit der Absicht vorgenommen, um zu prüfen, ob die früher auf Grund der Bohrschen Theorie angegebene Erklärung des Druckeffektes bei Wasserstoff wahrscheinlich sei. Wir haben gefunden, daß die Änderung des Intensitätsverhältnisses von $H_\beta$ zu $H_\gamma$ mit dem Drucke angenähert und innerhalb der Versuchsgrenzen durch eine Gleichung

$$\varkappa p^{-0{,}125} = \text{konst.}$$

dargestellt werden kann. Es muß jedoch davor gewarnt werden, diese Formel über das beobachtete Druckgebiet hinaus zu extrapolieren; für den Druck Null würde man dann $\varkappa = 0$ erhalten, was sicher nicht richtig ist.

Andererseits kann man aber gewisse Abschätzungen darüber machen, wie der Zusammenhang zwischen $\varkappa$ und $p$ sein muß, wenn man die Bohrsche Erklärung rechnerisch verfolgt. Um etwas Festes vor Augen zu haben, wollen wir etwa annehmen, daß eine Störung dann eintritt, wenn das Atom mit dem Elektron in der äußeren Bahn innerhalb eines gewissen Abstandes $\sigma$ von einer zweiten Molekel kommt. Die Wahrscheinlichkeit, daß dies zu einem gegebenen Zeitpunkte nicht

der Fall ist, ist, wenn $N$ die Zahl der Molekeln pro Kubikzentimeter ist,

$$e^{-N \cdot 4/3 \pi \sigma^3}.$$

Wenn die Geschwindigkeit unseres Atoms $v$ ist, so ist die Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit

$$\pi N \sigma^2 v .$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Zeit $t$ kein Stoß erfolgt, ist

$$e^{-\pi N \sigma^2 v \cdot t}.$$

Die gesamte Wahrscheinlichkeit, daß in einer Zeit $t$ keine Störung erfolgt, ist also

$$e^{-\pi N \sigma^2 v t} \cdot e^{-N \cdot 4/3 \pi \sigma^3}.$$

Es fragt sich nun, wie groß die Zeit $t$ genommen werden muß. Wir können darüber jedenfalls aussagen, daß sie so groß sein muß, daß das Elektron von der inneren Bahn zur äußeren und wieder zurück gelangen kann. Diese Zeit ist verschieden für die verschiedenen Bahnen; wir wollen sie für zwei bestimmte Bahnen $t_1$ und $t_2$ nennen. Dann werden unsere Wahrscheinlichkeiten

$$e^{-N\pi(\sigma_1^2 v t_1 + 4/3 \sigma_1^3)} = e^{-\alpha_1 N}$$

und

$$e^{-N\pi(\sigma_2^2 v t_2 + 4/3 \sigma_2^3)} = e^{-\alpha_2 N},$$

wo $\alpha_1$ und $\alpha_2$ Konstanten sind, die nur von den Bahnen abhängen.

Wenn wir diese Wahrscheinlichkeiten mit den Wahrscheinlichkeiten für die Emission identifizieren, so erhalten wir für $\varkappa$

$$\varkappa = e^{-N(\alpha_1 - \alpha_2)}.$$

Da $N$ proportional dem Gasdrucke ist, so folgt aus dieser Gleichung

$$\varkappa = e^{-cp}$$

$$\log \varkappa = -cp$$

wo $c$ wieder eine Konstante ist. Das heißt, $\log \varkappa$ sollte proportional $p$ sein. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt sofort ein Blick auf unsere Kurven.

Unsere Rechnung ist sehr roh und sehr schematisch; sie wird aber in der Hauptsache bestehen bleiben, wenn man genauere Hypothesen über die Stöße einführt. Man erkennt

unmittelbar, daß man durch Betrachtungen wie diese nie einen Zusammenhang zwischen $\varkappa$ und $p$ erhalten wird, wie er durch unsere experimentellen Resultate verlangt wird.

§ 29. Auch die weiteren experimentellen Resultate sprechen nicht zugunsten der einfachen Störungstheorie. Wie wir schon in der Einleitung sahen, müßte, da Helium einen Druckeffekt zeigt, das Intensitätsverhältnis von $H_\beta$ zu $H_\gamma$ in Mischungen von Helium und Wasserstoff von dem Gesamtdrucke der Gasmischung abhängen. Wir haben aber gesehen, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr der Partialdruck des Wasserstoffs maßgebend ist dafür. Es scheint mir nicht möglich, diese Tatsache in Einklang mit der einfachen Störungshypothese zu bringen.

Wir haben auch bei unseren Betrachtungen gänzlich die Tatsache außer acht gelassen, daß sowohl der Wasserstoff wie das Helium nicht in demselben Zustande leuchten, in dem sie sich sonst im Gase befinden. Das erhellt einfach daraus, daß nichtleuchtender Wasserstoff und nichtleuchtendes Helium nicht die von uns untersuchten Linien absorbieren. Der Emissionsprozeß ist daher weit verwickelter als wir es angenommen haben; denn die zu erregenden Atome müssen zuerst in den geeigneten Zustand gebracht werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß dieser Prozeß für die relative Emission der Linien ebenso wichtig ist wie die Bohrschen Störungen. Daß die letzteren wirklich eine Rolle spielen, ist wohl anzunehmen; wir dürfen aber sicher nicht behaupten, daß der beobachtete Druckeffekt lediglich dadurch bedingt ist.

Solange man die Prozesse bei der Emission gar nicht kennt, wird es schwer sein, eine befriedigende Erklärung des Druckeffektes zu geben. Möglicherweise kann man den Bohrschen Druckeffekt reiner beobachten bei den Hauptserien der Alkalimetalle, da diese Serien von dem neutralen Atom emittiert werden.

Es gibt auch noch einen Umstand, den wir nicht berücksichtigt haben. Es ist nämlich für die Emission einer Linie nicht genug, daß das Elektron in die der Linie entsprechenden äußeren Bahn hinausgebracht wird. Denn es kann von dieser Bahn zu allen innerhalb liegenden Bahnen fallen, und es können so eine Reihe von zu verschiedenen Serien gehörigen Linien emittiert werden. Da man nun gar

nicht weiß, warum in einem Falle das Elektron ganz bis zur innersten Bahn hineinfällt, in einem anderen Falle in einer dazwischenliegenden Bahn hängen bleibt, so kann man auch nicht wissen, ob nicht die relative Wahrscheinlichkeit dieser verschiedenen Möglichkeiten von dem Gasdrucke abhängig ist.

Um diesen Punkt aufzuklären, muß man alle die Linien, die durch den Fall des Elektrons von einer gewissen Bahn aus entstehen können, bei verschiedenen Drucken miteinander vergleichen. Weder bei Helium noch bei Wasserstoff war dies möglich; man müßte die Untersuchungen dann auf das gesamte Spektrum ausdehnen.

### 13. Zusammenfassung.

§ 30. Die vorhandenen Versuche über die Intensitätsverteilung in der Wasserstoffserie waren zum größten Teil durch verschiedene Fehlerquellen beeinflußt. So ist die Erregung in einem Geisslerschen Rohre mit Wechselstrom und selbst mit Gleichstrom ein ziemlich verwickelter Vorgang; die einfachste Art der Erregung hat man in den schwachen Kanal- und Kathodenstrahlen. Die Intensitätsverteilung in den Kanalstrahlen war schon von Vegard untersucht worden; Versuche mit Kathodenstrahlen wurden vom Verfasser früher angestellt; sie hatten ergeben, daß die Intensitätsverteilung in der Balmerserie unabhängig von der Stromstärke und von der Spannung der erregenden Kathodenstrahlen war. Dagegen änderte sie sich mit dem Gasdrucke, und zwar so, daß mit steigendem Drucke die röteren Linien relativ stärker wurden.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser letztere „Druckeffekt" eingehend untersucht; es wird gezeigt, daß er wirklich von dem Drucke bewirkt ist, und die Art des Zusammenhanges zwischen dem Intensitätsverhältnis $\varkappa$ der zwei Linien $H_\beta$ und $H_\gamma$ und dem Drucke $p$ wird innerhalb der Grenzen der Beobachtungsmöglichkeit gefunden zu

$$\varkappa p^{-0{,}125} = \text{konst.}$$

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei $H_\alpha$ und $H_\beta$; jedoch sind aus mehreren Gründen die Messungen hier ungenauer. Es können daher nur mehr qualitative Zahlen gegeben werden.

Für die Erklärung dieses Druckeffektes hat man eine Bemerkung Bohrs, die sich auf seine Atomtheorie stützt. Bekanntlich sind die die Balmerlinien emittierenden Systeme

nach Bohr die Wasserstoffatome, welche aus einem inneren positiven Kern und einem darum rotierenden Elektron bestehen. Das Elektron kann nur in ganz bestimmten Bahnen kreisen, deren Radien proportional $n^2$ sind, wo $n = 1, 2, 3 \ldots$ usw. ist. Die Balmerlinien kommen nun dadurch zustande, daß das Elektron, nachdem es irgendwie in eine äußere Bahn gebracht ist, z. B. die, für welche $n = 5$, von dieser zu der Bahn $n = 2$ fällt. Damit eine derartige Emission erfolgen kann, ist es nach Bohr notwendig, daß sich das System, Kern mit Elektron in der fünften Bahn, frei entwickeln kann, d. h. ohne daß durch Stoß benachbarter Molekeln das System gestört wird. Bei hohem Gasdrucke liegen nun die Molekeln dicht aneinander; die Bahnen werden daher um so leichter gestört werden können, je höher der Gasdruck und je größer die Gliednummer ist. Man sieht hieraus unmittelbar ein, daß die röteren Linien mit steigendem Drucke relativ stärker werden müssen.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob derselbe Effekt durch einen Zusatz eines fremden Gases zum Wasserstoff bewirkt werden konnte, d. h. ob ein durch ein fremdes Gas bewirkter Druck ebenso wirkt wie ein Wasserstoffdruck. Es war ebenfalls von Interesse, zu prüfen, ob in dieser Hinsicht ein Unterschied zwischen elektropositiven und elektronegativen Gasen vorhanden sei. Zu diesem Zwecke wurden Mischungen von Wasserstoff mit Jod, Sauerstoff, Argon und Helium untersucht; es ergab sich, daß weder die elektronegativen, noch die elektropositiven Gase einen merkbaren Einfluß auf das Intensitätsverhältnis haben. Da man etwa denken könnte, daß Helium wegen seiner geringen Elektronenaffinität überhaupt nicht die Fähigkeit besitzt, störend zu wirken, wurde untersucht, ob die Serienlinien des Heliums in reinem Helium einen Druckeffekt zeigten. Denn da diese Linien nach Sommerfeld in völlig analoger Weise emittiert werden wie die Balmerlinien, so dürften diese dann keinen Druckeffekt zeigen. Das Gegenteil wurde gefunden: die Intensitätsverteilung in den Serien des Heliums ändert sich bei wachsendem Heliumdruck, so daß die röteren Linien relativ stärker werden.

Aus alledem wird dann der Schluß gezogen, daß die einfache Bohrsche Störungshypothese nicht ausreicht, um den Druckeffekt zu erklären. Es wird darauf hingewiesen, daß

sowohl der Wasserstoff wie das Helium nicht in ihrem gewöhnlichen Zustande leuchten; dem Prozesse der Emission muß daher ein anderer vorausgehen, was einen bedeutenden Einfluß auf die Bohrsche Überlegung haben mag. Außerdem wird die Erscheinung noch dadurch verwickelter gemacht, daß ein System Kern und Elektron in z. B. der fünften Bahn nicht nur die eine Balmerlinie $H_\gamma$, welche einem Fall von der 5. zur 2. Bahn entspricht, emittieren kann, sondern auch noch die Linien, die durch einen Fall von der 5. zur 1., zur 3. und zur 4. Bahn entstehen. Solange man nichts weiß über die relative Wahrscheinlichkeit dieser Emissionen, kann man auch nicht den von uns gefundenen Druckeffekt richtig interpretieren.

Diese Arbeit — mit Ausnahme der Heliumversuche — wurde im Physikalischen Institut der Universität in Christiania in den Jahren 1914 und 1915 ausgeführt. Dessen Leiter, Hrn. Prof. O. E. Schiötz, der mir mit der größten Liebenswürdigkeit alle Mittel des Instituts zur Verfügung gestellt hat, möchte ich dafür auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Die Heliumversuche wurden im Physikalischen Institut in Leipzig im Wintersemester 1916/17 ausgeführt. Hrn. Prof. O. Wiener, der mir in zuvorkommendster Weise die Erlaubnis gab, die Untersuchung in seinem Institut auszuführen und mir alle nötigen Apparate überließ, möchte ich ebenfalls meinen herzlichsten Dank sagen.

Göttingen, November 1917.

(Eingegangen 8. Januar 1918.)

# 3. *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft;*

*von Wilhelm John.*

(Gekürzte Leipziger Dissertation vom Jahre 1916.)

## I. Einleitung.

Die Theorie der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen ist mehrfach behandelt worden.[1]) Zu einem Abschlusse ist man noch nicht gekommen, weil die Verhältnisse besonders dadurch ziemlich verwickelt sind, daß neben dem Mischungsverhältnis der Einfluß der Form der Bestandteile und der Art ihrer Anordnung in Rechnung zu setzen ist und theoretisch nicht leicht gefaßt werden kann. Bei der Lorenz-Lorentzschen Formel wird ein solcher Einfluß nicht berücksichtigt; sie hat daher eine genaue Gültigkeit nur für den Fall, der sich aus den bei ihrer Ableitung gemachten Annahmen ergibt, nämlich daß die eine Substanz in Kugelform in die andere eingebettet ist und dabei die einzelnen Kugeln einen im Verhältnis zu ihrer Größe weiten Abstand voneinander haben, so daß sie als in einem gleichförmigen Felde befindlich angesehen werden dürfen. Diese Einschränkung, daß die Körper, in deren Form die eine Substanz in die andere eingebettet ist, einen großen gegenseitigen Abstand haben sollen, hat Lord Rayleigh bei seiner Behandlung des Problems nicht gemacht. Er hat dabei eine Näherungsformel für den Fall von Zylindern in rechteckiger Anordnung und für den Fall von Kugeln in kubischer Anordnung aufgestellt. Eine allgemeine Theorie des Mischkörpers ist von Wiener aufgestellt worden, in der der Einfluß der Form

1) L. Lorenz, Wied. Ann. **11.** p. 70. 1880. H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9.** p. 641. 1880. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **34.** p. 481. 1892. O. Wiener, Physik. Zeitschr. **5.** p. 332. 1904; Leipz. Ber. **61.** p. 113. 1909; Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **32.** p. 509. 1912.

der Bestandteile und ihrer Anordnung allgemein behandelt wird. Es ergibt sich, daß dieser Einfluß durch eine Größe $u$ ausgedrückt werden kann, die an die Stelle der in den Nennern der Lorenz-Lorentzschen Formel

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + \delta_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}$$

stehenden Zahl 2 tritt. Es bedeuten $\varepsilon_m$, $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$ die Dielektrizitätskonstanten der Mischung und ihrer Bestandteile, $\delta_1$ und $\delta_2$ die Verhältnisse der Volumina der Bestandteile zum Volumen der Mischung. Durch die Einführung des $u$ erhält man als Mischungsformel

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + u} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + u} + \delta_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + u}.$$

Ist der eine Bestandteil in Form von Kugeln in genügend großen gegenseitigen Abständen in den anderen eingebettet, so muß sich diese Formel auf die Lorenz-Lorentzsche reduzieren; in diesem Falle also ist $u = 2$.

Ist $\varepsilon_u$ die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mittels, so hängt bei isotroper Anordnung die Größe $f = \frac{u}{\varepsilon_u}$ in erster Annäherung nur von der Form der Bestandteile ab, so daß man sie zur Abkürzung als Formzahl bezeichnen kann. In weiterer Annäherung hat jedoch auch die gegenseitige Entfernung der Körper einen wesentlichen Einfluß auf die Zahl $f$; sie hängt fernerhin auch von der Dielektrizitätskonstanten der Körper ab. Ist, wie bei den hier gemachten Untersuchungen, $\varepsilon_u = 1$, so ist $f = u$, und $u$ selbst hat die Bedeutung einer Formzahl.

Fast alle experimentellen Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen[1]) beziehen sich auf Gemische von Flüssigkeiten oder auf wieder erstarrte Gemische geschmolzener Substanzen; es ist also über die Form der Bestandteile und die Art ihrer Anordnung nichts auszusagen. Daher lassen sich aus ihren Ergebnissen, die meist von den aus der Lorentzschen Formel berechneten Werten abweichen, keine Schlüsse auf die Größe $u$ ziehen. Dagegen haben die

1) Eine Zusammenstellung findet sich bei G. Rudorf, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 7. p. 38—123. 1910.

Untersuchungen von Ficker[1]), der die Dielektrizitätskonstante von verschiedenen Mischungen bestimmt angeordneter, genau definierter fester Körper mit Luft gemessen hat, ein klareres Licht auf diese Fragen geworfen. Für eine sichere Aufklärung über die Größe $u$ ist die Genauigkeit seiner Resultate noch nicht hinreichend, weil die Fehler der Dielektrizitätskonstanten der Mischung sich stark vergrößert auf die $u$-Werte übertragen, besonders wenn die Körper eine niedrige Dielektrizitätskonstante haben. Der Verfasser unternahm es daher, auf Vorschlag von Hrn. Prof. Wiener, ähnliche Messungen der Dielektrizitätskonstanten vorzunehmen und durch eine größere Genauigkeit der Messungen und durch Verwendung anderen Materials genauere Werte für die Größe $u$ zu gewinnen und dabei besonders ihre Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu untersuchen.

Es wurden also bestimmte Mischungen von Luft und festen Körpern hergestellt, ihre Dielektrizitätskonstanten gemessen und hieraus die Größe $u$ für die betreffende Mischung berechnet. Als Körper wurden Messingkugeln von zwei Größen, ferner Kugeln aus einer Mischung von Kolophonium, Wachs und Aluminiumpulver und schließlich Würfel aus Messing und aus Hartgummi verwendet.

Es ergab sich, daß die Zahl $u$ für Kugeln und Würfel verschiedene Werte annimmt und merklich vom Mischungsverhältnis abhängt. Diese Abhängigkeit des $u$ vom Mischungsverhältnis ist für Kugeln und Würfel verschieden. Für Kugeln zeigt die Zahl $u$ bei wachsendem Mischungsverhältnis einen ständigen Anstieg. Bei einem kleinen Mischungsverhältnis, also bei relativ großem gegenseitigen Abstande der Kugeln, ist der Fall der Lorentzschen Ableitung annähernd erreicht; hier wurde der Wert für $u$ entsprechend der Theorie gleich 2 gefunden. Die für mittlere Anordnungen erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten überein, die sich aus der Rayleighschen Theorie ergaben. Für die engsten Anordnungen zeigten sich kleine Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten; möglicherweise ist hier die Annäherung der Rayleighschen Formel noch nicht hinreichend.

---

1) E. Ficker, Leipziger Diss. 1909.

Bei den Würfeln ergaben die Messungen eine Abnahme der Größe $u$ bei wachsendem Mischungsverhältnis. Eine, allerdings nicht strenge, theoretische Untersuchung des Grenzwertes, den $u$ für Würfel bei dem Grenzwerte 1 des Mischungsverhältnisses annimmt, ergab, daß $u$ sich hier der 2 nähert. Der Verlauf der aus den Messungen für Messingwürfel erhaltenen $u$-Werte scheint dies innerhalb der Fehlergrenzen zu bestätigen. Für Hartgummiwürfel erhält man allerdings bei den dichtesten Anordnungen wieder einen Anstieg der $u$-Werte, der aber, wie mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen ist, nur auf Messungsfehlern beruht; die Fehlergrenzen schließen außerdem bei der dichtesten Anordnung die 2 noch mit ein.

## II. Methode der Untersuchungen.

Die Untersuchungen wurden in der folgenden Weise vorgenommen. Sorgfältig auf ihre Regelmäßigkeit und auf gleiche Größe ausgesuchte Halbkugeln oder Halbwürfel wurden in quadratischer Anordnung in berechneten Abständen auf der unteren Platte eines Schutzringkondensators aufgestellt;

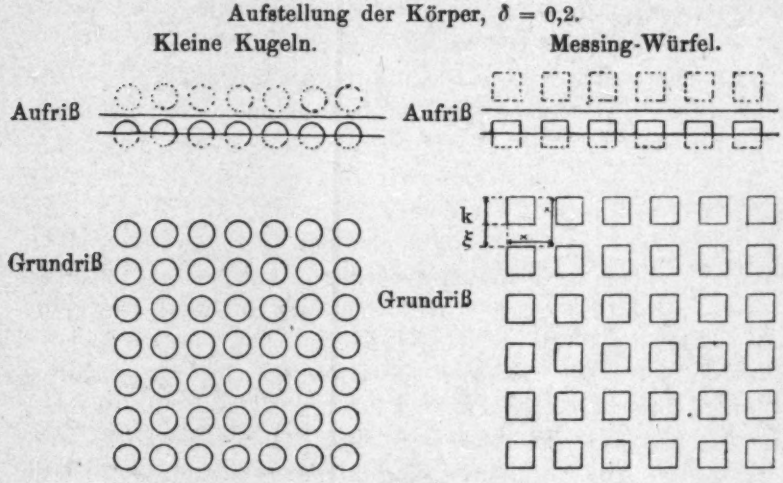



Fig. 1.

der Abstand der Kondensatorplatten wurde so gewählt, daß die durch Spiegelung entstehende räumliche Anordnung von Kugeln bzw. Würfeln auch in der dritten Richtung isotrop

war. Der Plattenabstand mußte also gleich der Hälfte des Abstandes sein, den die Mittelpunkte zweier benachbarten Körper in ihrer Aufstellung auf der unteren Kondensatorplatte voneinander hatten. Fig. 1 stellt für Kugeln und Würfel den Grundriß und Aufriß eines kleinen Teiles ihrer Aufstellung bei dem Mischungsverhältnis $\delta = 0{,}200$ vor.

Die Kapazität des in dieser Weise gefüllten Kondensators und die des leeren Kondensators von gleichem Abstande wurde mit der von Ficker für einen Schutzringkondensator modifizierten Methode von Cohn und Heerwagen[1]) in der folgenden Weise gemessen.

Durch einen Stimmgabelunterbrecher wurde die Kollektorplatte und der Schutzring auf dasselbe Potential aufgeladen und dann die Platte allein durch ein Galvanometer, der Schutzring direkt zur Erde entladen. Bezeichnet man mit $a$ und $a_0$ die Galvanometerausschläge bei gefülltem und leerem Kondensator, mit $z$ den Ausschlag in dem Falle, daß nur die Zuleitung angelegt ist, ist $C$ die Galvanometerkonstante, $E$ die verwendete Spannung in Volt, $N$ die Schwingungszahl der Stimmgabel, so ist die Kapazität in Farad

$$c = \frac{C(a - z)}{N \cdot E}.$$

Bleibt $C$, $N$ und $E$ während der Messung konstant, so ist die Dielektrizitätskonstante der Kondensatorfüllung

$$\varepsilon_m = \frac{a - z}{a_0 - z}.$$

Um die Konstanz der Spannung und der Stimmgabelschwingungszahl sowie das Arbeiten der Kontakte während einer ganzen Meßreihe kontrollieren zu können und imstande zu sein, bei kleinen Schwankungen alle Werte der Ausschläge auf gleiche Verhältnisse umzurechnen, wurden während der Messungen stets auch die Ausschläge bei Anlegen eines Vergleichskondensators bestimmt. Um auch die Fehler, die durch eine Veränderung an den Schutzringkontakten entstehen, feststellen zu können, wurde als Vergleichskondensator ein Schutzringkondensator verwendet.

---

1) E. Cohn u. F. Heerwagen, Wied. Ann. **43**. p. 353—355. 1891.

Die Schaltung ergibt sich aus der in Fig. 2 dargestellten Skizze. Von dem einen Pol einer Hochspannungsbatterie führte die Leitung zu dem einen Paar der Stimmgabelkontakte, von hier gingen zwei Leitungen, je eine für die Kollektorplatte und für den Schutzring, zu einem Umschalter,

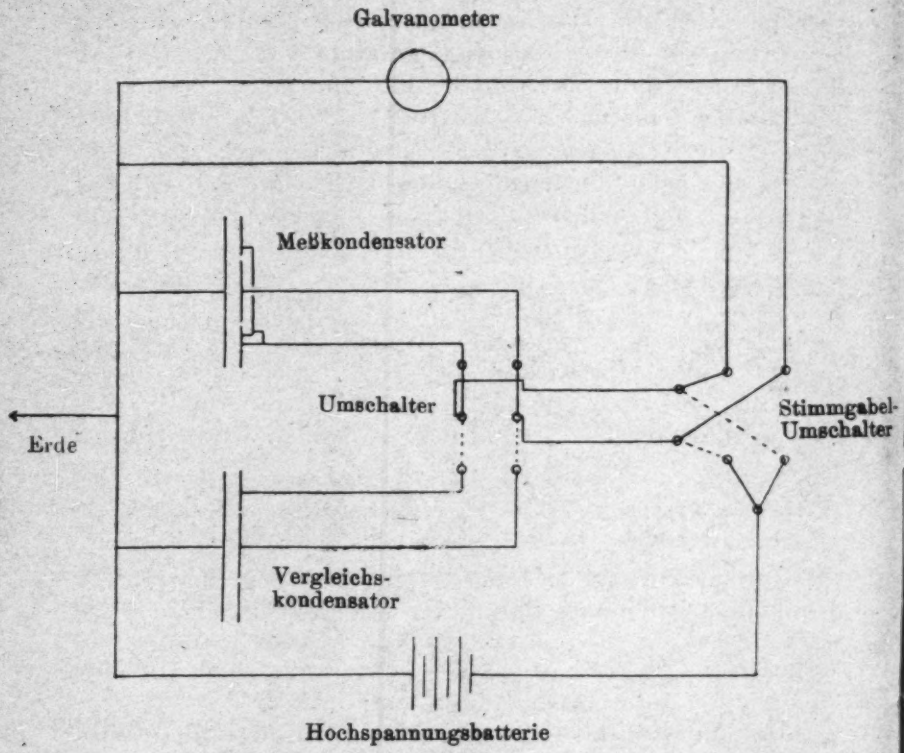



Fig. 2.

der das Umschalten vom Meßkondensator zum Vergleichskondensator gestattete. Von diesem Umschalter führte je eine Leitung zu Kollektor und Schutzring des Meßkondensators und des Vergleichskondensators. Von dem anderen Paar der Stimmgabelkontakte gingen Leitungen nach dem Galvanometer bzw. direkt zur Erde. Mit der Erde waren fernerhin der andere Pol der Hochspannungsbatterie und des Galvanometers sowie die unteren Platten der beiden Kondensatoren verbunden.

### III. Beschreibung der Apparate.

a) *Die Stimmgabel.* — Die Stimmgabel war dieselbe, die Ficker benutzt hatte. Sie trug an jeder Zinke zwei kleine Kupferbügel mit Platinkontaktstiftchen, die durch Bernstein voneinander und von der Stimmgabel sorgfältig isoliert waren. Den Stiften gegenüber befanden sich kleine, durch Schrauben verstellbare und durch Bernstein gut isolierte Neusilberfedern, die an den Kontaktstellen kleine Platinbleche trugen. Die Kupferbügel mit den Kontaktstiften waren durch dünne Drähte mit der betreffenden Zuleitung verbunden, die von je einem Kontakt der oberen und unteren Zinke nach der Kollektorplatte des Kondensators führte, während das andere Paar der Kontaktstifte mit dem Schutzring verbunden war. Durch die oberen Kontakte wurde die Kollektorplatte und der Schutzring gleichmäßig aufgeladen, durch die unteren die Kollektorplatte durch das Galvanometer, der Schutzring direkt zur Erde entladen. Die Stimmgabel wurde elektromagnetisch mit 4 Volt betrieben; ihre Schwingungszahl war im Durchschnitt 92 in der Sekunde.

Die Schwingungen der Stimmgabel und das Arbeiten der Kontakte konnte durch eine Stroboskopeinrichtung kontrolliert werden. Diese Einrichtung bestand aus einer Blechscheibe von 50 cm Durchmesser, die 2 cm vom Rande in gleichen gegenseitigen Abständen 6 kreisförmige Öffnungen von 1 cm Durchmesser hatte. Diese Scheibe war auf der Achse eines kleinen Elektromotors befestigt, der bei getrennter Feld- und Ankererregung durch zwei Akkumulatorenbatterien betrieben wurde. Die Achse war an ihrem anderen Ende vermittels einer kleinen biegsamen Welle mit einem Tachometer von Dr. Th. Horn verbunden. Die Stimmgabel wurde mit bloßem Auge durch die vorbeigehenden Öffnungen betrachtet. Die Tourenzahl des Motors wurde so reguliert, daß nahezu dieselbe Phase jeder 6. oder 8. Schwingung der Stimmgabel mit einem Durchgang aufeinanderfolgender Öffnungen durch das Gesichtsfeld zusammenfiel; dadurch erschien die Bewegung der Stimmgabel als eine langsame Schwingung. Es konnte hiermit die Amplitude der Schwingungen, der Grad der Durchbiegung der Kontaktfedern, die Berührungsstellen und die Dauer der Berührungen der Kontakte bequem beobachtet werden; auch ließ sich

hiermit feststellen, ob die Kontaktfedern außer den durch das Niederdrücken durch die Kontaktstifte erzwungenen Schwingungen noch andere, störende Eigenschwingungen machten, die sich dann durch eine geeignete Umstellung der Kontaktschrauben entfernen ließen. Ferner ließ sich mit der Vorrichtung prüfen, ob Änderungen der Schwingungszahl eintraten. Wurde die Umdrehungszahl so reguliert, daß immer genau dieselbe Phase der Stimmgabelschwingung mit einem Öffnungsdurchgang zusammenfiel, so konnte aus der Umdrehungszahl pro Minute, die das Tachometer angab, die Schwingungszahl der Stimmgabel berechnet werden.

b) *Das Galvanometer.* — Das verwendete Galvanometer war ein Drehspulengalvanometer von Edelmann, dessen Dämpfung durch ein in die Spule eingesetztes Silbernähmchen auf einen genügenden Grad gebracht wurde. Die Ausschläge wurden mit Fernrohr und Skala abgelesen. Die Galvanometerkonstante war für Gleichstrom 1,64—2,00 . $10^{-9}$ Amp. pro Millimeter Skalenteil; die Unterschiede rühren von einer mehrfach nötigen Änderung des Aufhängedrahtes her. Bei einem größeren Teile der Messungen wurde ein Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske benutzt, das durch einen Nebenschluß die genügende Dämpfung und eine Konstante von 1,87 . $10^{-9}$ Amp. pro Millimeter Skalenteil erhielt.

c) *Der Schutzringkondensator.* — Bei den Messungen wurde zunächst der von Ficker benutzte Schutzringkondensator von folgenden Abmessungen verwendet:

| | |
|---|---|
| Dicke der Kollektorplatte und des Schutzringes | 0,980 cm |
| Radius der Kollektorplatte . . . . . | 5,875 „ |
| Innerer Schutzringradius . . . . . | 5,905 „ |
| Äußerer Schutzringradius . . . . . | 13,90 „ |
| Dicke der unteren Kondensatorplatte . . . . . | 1,0 „ |
| Radius „ „ „ . . . . . | 13,90 „ |

Der Kollektor wurde durch drei Bernsteinstücke vom Schutzring getragen; dieser ruhte mittels dreier vorstehender Bügel auf drei Mikrometerschrauben. Die Schrauben standen auf Stahlplättchen, die, durch Bernstein isoliert, auf gleichfalls vorspringenden Bügeln der unteren Platte aufgekittet waren. Durch die Mikrometerschrauben ließ sich der Plattenabstand auf 0,004 mm genau feststellen; die Eichung der Schrauben erfolgte durch drei genau geschliffene Glaskugeln von 3,0124 mm

Durchmesser. Um einen Einfluß der Umgebung auf die Kapazität des Kondensators zu vermeiden, wurde er von einem geerdeten Faradaykäfig umgeben.

Bei Messungen kleinerer Kapazitäten zeigte sich, daß die Kapazität, die die Kollektorplatte infolge der von ihr nach dem Drahtkäfig gehenden Kraftlinien hatte, nicht vernachlässigt werden durfte. Um diese störende Zusatzkapazität zu beseitigen, wurde auf dem Schutzring über der Kollektorplatte eine Kappe aus Messingblech aufgesetzt, die infolge ihres Kontaktes mit dem Schutzringe stets dasselbe Potential wie die Kollektorplatte hatte. Die Zuleitung zur Kollektorplatte wurde, isoliert durch ein dünnes Bernsteinröhrchen,

Fig. 3.

durch eine kleine Öffnung der Kappe geführt. Fig. 3 zeigt den mit dieser Kappe versehenen Schutzringkondensator.

d) *Der Vergleichskondensator.* — Der Vergleichskondensator war aus den oben angegebenen Gründen ebenfalls ein Schutzringkondensator, und zwar hatte er dieselben Abmessungen wie der Meßkondensator, nur wurde der Plattenabstand hier statt durch die Mikrometerschrauben durch drei gleich dicke Bernsteinstücke hergestellt, die zwischen den Schutzring und die untere Platte gelegt wurden. Es wurde so ein Plattenabstand von 2,94 mm erhalten; durch Dazulegen von drei Glasplättchen ließ sich ein weiterer Abstand von 5,68 mm herstellen. Bei den Untersuchungen wurde stets ein solcher Plattenabstand gewählt, daß die Kapazität des Vergleichskondensators von der des gefüllten Kondensators nicht sehr verschieden war. Der Vergleichskondensator wurde aus denselben Gründen wie der Meßkondensator in einen geerdeten Faradaykäfig gesetzt.

e) *Die Zuleitung.* — Die bei den Messungen auftretenden Kondensatorkapazitäten sind teilweise kleiner als die Kapa-

zität der Zuleitung, stets aber von derselben Größenordnung. Daher war es nötig, die Zuleitungskapazität genau konstant zu halten. Dies ließ sich dadurch erreichen, daß alle Drähte in Glasröhren gelegt wurden, ein Verbiegen und damit eine Kapazitätsänderung also unmöglich war. Die verhältnismäßig große Kapazität, die die Zuleitung infolge des durch

Durchführung der Zuleitung durch den Drahtkäfig.

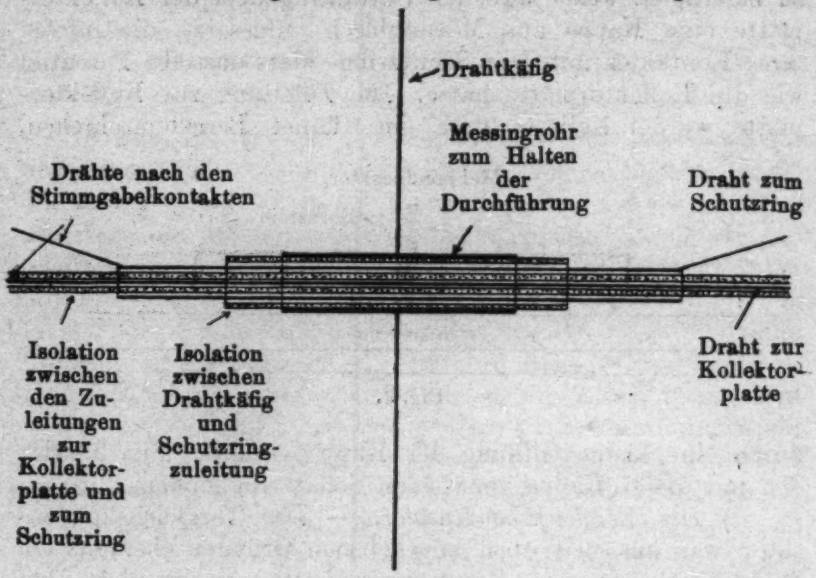



Fig. 4.

den geerdeten Drahtkäfig gehenden Stückes hatte, ließ sich dadurch von ca. 23 cm auf ca. 5 cm herabsetzen, daß der Draht zur Kollektorplatte hier durch ein kleines Messingrohr gelegt wurde und dieses Messingrohr an dieser Stelle die Leitung zum Schutzring bildete; es war sowohl gegen den Drahtkäfig als auch gegen den zur Kollektorplatte führenden Draht gut isoliert. Die Durchführung ist in Fig. 4 dargestellt.

Bei der Messung der Zuleitungskapazität wurde die Kollektorplatte mit dem Schutzring verbunden, also mit ihm aufgeladen und direkt zur Erde entladen. Das elektrische Feld war dadurch bei diesen Messungen dasselbe wie bei den Messungen der Kondensatorkapazität; die so gemessene

Zuleitungskapazität war also gleich der, die bei den Kondensatorkapazitätsmessungen auftrat.

f) *Die Hochspannungsbatterie.* — Die elektromotorische Kraft wurde der großen Hochspannungsbatterie des Instituts entnommen, die infolge der verhältnismäßig großen Kapazität der einzelnen Zellen (3,5 Amperestunden) eine sehr konstante Spannung gibt. Es wurden Spannungen von 100—500 Volt verwendet, je nach der Größe der zu messenden Kapazität.

### IV. Die Genauigkeit der Messungen.

a) Die Galvanometerausschläge ließen sich etwa auf $^1/_2$ Skalenteil genau ablesen; sie betrugen im Mittel ca. 500,0 Skalenteile; die Genauigkeit der Kapazitätsmessungen war also im Mittel 0,1 Proz.

Bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten waren zwei Kapazitäten zu messen. Der Fehler in den Messungen der Dielektrizitätskonstanten ist daher 0,2 Proz. Die Fehler infolge kleiner Schwankungen der Spannung, Stimmgabelschwingungszahl oder Galvanometerkonstanten, die mitunter während der Messungen eintraten, wurden durch die Umrechnung der Werte entsprechend den Ausschlägen für die Kapazität des Vergleichskondensators ausgeglichen.

b) Eine ungenügende Wirkung des Schutzringes konnte eine fehlerhafte Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten zur Folge haben. Die Gefahr einer ungenügenden Wirkung lag nahe, weil Plattenabstände bis zu 2,17 cm verwendet wurden, während der Radius der Kollektorplatte nur 5,875 cm betrug. Es war also nötig, zu prüfen, ob der Schutzring auch für so große Abstände noch die verlangte Wirkung hatte. Hierzu wurde ein Schutzringkondensator (Fig. 5) hergestellt, dessen Kollektorplatte wie die des Meßkondensators einen Radius von 5,875 cm hatte; ihre Dicke betrug 0,686 cm. Vier konzentrische Ringe von 2,5—2,6 cm Breite und von ebenfalls 0,686 cm Dicke umgaben die Kollektorplatte; alle waren aneinander und an der Kollektorplatte bei einer Spaltbreite von ca. 1,7 mm beiderseits durch Bernsteinstücke befestigt und gut isoliert. Der äußerste Ring ruhte auf drei Messingklötzchen, durch Bernstein von ihnen isoliert, die den nötigen Abstand herstellten. Als untere Kondensatorplatte diente eine mit Stanniol überzogene Glasplatte. Über

die Kollektorplatte ließ sich eine Schutzkappe anbringen, ähnlich der, die beim Meßkondensator verwendet wurde. Sie ruhte auf dem innersten Ring und war mit ihm leitend ver-

Kondensator zur Prüfung der Schutzringwirkung.

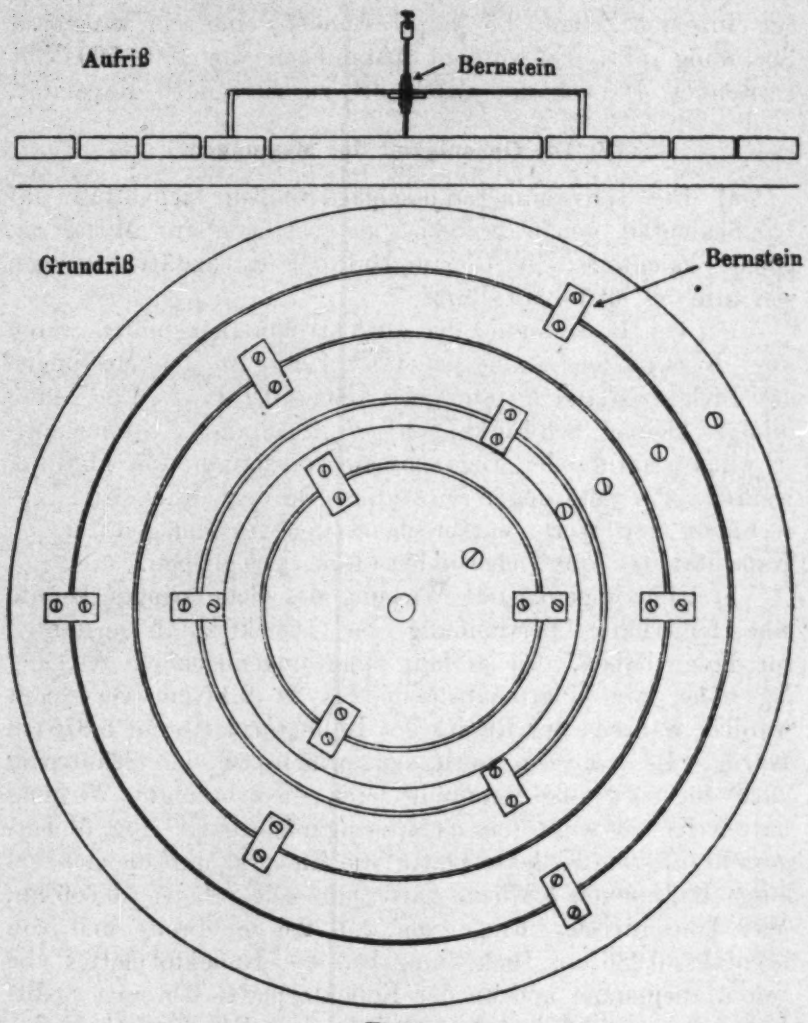



Fig. 5.

bunden. Die Wirkung des Schutzringes wurde in der Weise untersucht, daß die Galvanometerausschläge für die Kapazität der Kollektorplatte bei verschiedenen Schutzringbreiten ge-

messen wurden; die verschiedenen Ringbreiten wurden so erhalten, daß entweder nur der innerste Ring verwendet wurde, während die anderen isoliert waren, oder daß die zwei oder drei innersten Ringe oder schließlich alle vier Ringe als Schutzring zugleich mit der Kollektorplatte aufgeladen wurden. Auf diese Weise konnten Schutzringbreiten von 2,60 cm, 5,23 cm, 7,94 cm und 10,61 cm auf ihren Einfluß untersucht werden. Die bei diesen Messungen verwendete Galvanometerkonstante war $0{,}95 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Millimeter Skalenteil, die Spannung 500 Volt.

Es ergab sich, daß bei Messungen mit der Schutzkappe zwischen den Ausschlägen bei einem Ring von 2,60 cm Breite und bei einem von 10,61 cm Breite auch bei weiteren Abständen kein wesentlicher Unterschied besteht. Es genügt also hier wohl schon ein Ring von 2,60 cm Breite; sicher aber genügt der 8 cm breite Ring des Meßkondensators. Bei den Messungen ohne die Kappe ist zwischen der Wirkung des 2,60 cm breiten Ringes und des 7,94 cm breiten ein wesentlicher Unterschied zu bemerken, während der Unterschied zwischen der Wirkung des 7,94 cm breiten und der des 10,61 cm breiten Ringes sehr klein ist. Gegenüber größeren Kapazitäten ist dieser Fehler zu vernachlässigen; demnach genügt die Wirkung des Meßkondensatorringes bei kleinem Plattenabstand auch dann, wenn die Schutzkappe nicht aufgesetzt ist. Für größere Abstände kann bei Messungen ohne Kappe der Fehler infolge der mangelhaften Ringwirkung einen Einfluß auf das Ergebnis haben.

### V. Die verwendeten Körper.

a) *Die Größe der Körper.* — Die zur Herstellung der untersuchten Mischungen verwendeten zwei Sorten Messinghalbkugeln, die Messinghalbwürfel und Hartgummihalbwürfel wurden fertig geliefert und nur noch etwas nachgebessert. Die Halbkugeln aus der Mischung von Aluminiumpulver, Wachs und Kolophonium wurden in einer gekühlten Stahlform mit einer kleinen hydraulischen Handpresse aus der Mischsubstanz gepreßt, die durch gutes Verrühren des Aluminiums in der geschmolzenen Wachs-Kolophoniummischung hergestellt war.

Aus der Gesamtzahl der fertigen Körper wurden durch

Messungen mit dem Libellensphärometer und durch Wägungen die gleichmäßigsten ausgesucht, die bei den dielektrischen Untersuchungen im mittleren Teile des Kondensators ihre Aufstellung fanden, während die weniger guten für die Besetzung der Ränder verwendet wurden.

b) *Die Dielektrizitätskonstante der Körper.* — Für die späteren Rechnungen war eine genaue Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten der Körper nötig. Die Dielektrizitätskonstante der Metallkörper ist als unendlich anzunehmen. Die Dielektrizitätskonstanten des Hartgummis und der Aluminium-Wachskittmischung waren durch Messungen zu bestimmen. Hierzu wurde die Boltzmannsche Methode[1]) in der von Ficker benutzten Art verwendet. Eine planparallele Platte der zu untersuchenden Substanz wurde zwischen die Kondensatorplatten geschoben und die Galvanometerausschläge $a$ und $a_0$ für die Kapazität des vollen und des leeren Kondensators sowie der Ausschlag $z$ für die Kapazität der Zuleitung bestimmt. Es bezeichne $a$ den Plattenabstand, $d$ die Dicke der Platte, $c$ und $c_0$ die Kapazität des vollen und des leeren Kondensators, $\varepsilon_1$ die Dielektrizitätskonstante der Platte, dann läßt sich aus den Boltzmannschen Formeln der Ausdruck finden

$$\frac{1}{\varepsilon_1} = 1 - \frac{a(c - c_0)}{d\,c};$$

da bei konstanter Spannung, Stimmgabelschwingungszahl und Galvanometerempfindlichkeit die Ausschläge den Kapazitäten proportional sind, so wird

$$\frac{1}{\varepsilon_1} = 1 - \frac{a(a - a_0)}{d(a - z)}.$$

Die für diese Messungen verwendete Hartgummiplatte hatte einen Durchmesser von 25 cm und eine Dicke von 0,5718 cm.

Aus 25 Messungen bei Plattenabständen $a$ von 6,000, 7,000, 7,500 und 8,000 mm ergab sich als Mittelwert für die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_1$ des Hartgummis 2,863, bei einem Fehler von $\pm$ 0,025 oder 0,87 Proz.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten der Aluminium-Wachskittmischung wurde aus derselben Substanz, aus der

1) L. Boltzmann, Pogg. Ann. 151. p. 482 u. 531. 1874.

die Halbkugeln gepreßt waren, eine Platte gegossen und planparallel gehobelt. Sie hatte einen Durchmesser von 19,16 cm und eine Dicke von 1,0514 cm. Es hatte sich nicht vermeiden lassen, daß die Platte eine unregelmäßige Struktur erhielt; das zeigte sich bei den Messungen der Dielektrizitätskonstanten, für die sich bei verschiedener Lage der Platte verschiedene Werte ergaben.

Aus 8 Messungen bei Plattenabständen $a$ von 11,000, 11,500 und 12,000 mm ergab sich als Mittelwert für die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_1$ der Aluminium–Wachskittmischung 12,54, bei einem Fehler von $\pm$ 0,88 oder 7,0 Proz.

Es muß bemerkt werden, daß es unsicher ist, ob die gepreßten Halbkugeln wirklich dieselbe Dielektrizitätskonstante haben wie diese gegossene Platte. Ein Versuch, die Dielektrizitätskonstante der Halbkugeln durch eine Schwebemethode zu bestimmen, erwies sich deshalb als undurchführbar, weil die Substanz der Halbkugeln von allen in Betracht kommenden Flüssigkeiten ähnlich hoher Dielektrizitätskonstanten so stark angegriffen wurde, daß eine Messung unmöglich war.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Größen für die ausgesuchten Körper zusammengestellt: Dielektrizitätskonstante und Dichte und deren relative Fehler, Durchschnittsgewicht in Gramm, hieraus berechneter Radius oder Kantenlänge in Zentimeter, die größten Unterschiede der Radien oder Kanten in Prozent, die Anzahl der ausgesuchten Körper.

| Körper | Dielektrizitätskonst. | Proz. | Dichte | Proz. | Gewicht in g | Radius bzw. Kantenlänge in cm | gemess. Diff. in Proz. | Anzahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kleine Messinghalbkugeln | $\infty$ | | 8,4229 | 0,03 | 0,4476 | 0,2939 | | 821 |
| große Messinghalbkugeln | $\infty$ | | 8,4029 | 0,10 | 17,236 | 0,9931 | 0,2 | 84 |
| Mischungshalbkugeln | 12,54 | 7,0 | 1,173 | 0,68 | 2,3922 | 0,9912 | 1,7 | 87 |
| Messinghalbwürfel | $\infty$ | | 8,4119 | 0,06 | 0,9094 | 0,6002 | 0,5 | 800 |
| Hartgummihalbwürfel | 2,863 | 0,87 | 1,2010 | 0,12 | 0,13029 | 0,6009 | | 800 |

### VI. Die Untersuchung der Mischungen.

a) *Aufstellung der Körper.* — Es war erstens die betreffende Mischung herzustellen, zweitens deren Dielektrizitätskonstante zu messen. Die Körper wurden hierzu in bestimmten Abständen auf der unteren Kondensatorplatte aufgestellt; der Abstand $x$ der Mittelpunkte benachbarter Körper und der Plattenabstand $a = x/2$ wurde aus

$$x = \sqrt[3]{\frac{v}{\delta}}$$

berechnet; dabei ist $\delta$ das gewünschte Mischungsverhältnis und $v$ das Volumen des einzelnen Körpers, also $k^3$ bei den Würfeln, $\frac{4}{3}\pi r^3$ bei den Kugeln, $k$ und $r$ sind die Durchschnittswerte der Kanten und Radien. Um das bei der Messung wirklich bestehende Mischungsverhältnis genau bestimmen zu können, wurde die Zahl $n$ der auf einer Seite $l = nx$ eines solchen Quadrates liegenden Körper berechnet, dessen Ecken ungefähr auf dem Rande der unteren Kondensatorplatte lagen; $l$ mußte ca. 20 cm sein, da der Durchmesser der unteren Platte 27,8 cm betrug. Das wirkliche Mischungsverhältnis war dann nach der Bestimmung des Gewichtes $p$ der $n^2$ im Quadrat aufgestellten Körper aus

$$\delta = \frac{p}{s \cdot a \cdot l^2}$$

zu finden, wobei $s$ die Dichte des Körpers bezeichnet. Die Länge $l$ ließ sich bei der Aufstellung der Körper auf ca. 0,2 mm oder 0,1 Proz. genau herstellen.

b) *Messung der Dielektrizitätskonstanten der Mischung.* — Der gefüllte Kondensator wurde in die Meßanordnung gebracht und die Galvanometerausschläge mehrmals in der Reihenfolge Meßkondensator ($a$), Vergleichskondensator ($a_v$) und Zuleitung ($z$) gemessen. Nach Entfernen der Körper durch Wegschieben wurde in derselben Weise die Messung der analogen Größen $a_0$, $a_{v_0}$ und $z_0$ beim leeren Kondensator vorgenommen. Die gefundenen Werte wurden auf proportionale Werte reduziert und die Differenz $a_0 - z_0$ entsprechend den Ausschlägen $a_v$ und $a_{v_0}$ auf den den Verhältnissen bei der Messung des vollen Kondensators entsprechenden Wert umgerechnet. Bei den ohne die Schutzkappe gemachten Messungen mußte außerdem von den beiden Differenzen $a - z$ und $a_0 - z_0$ der Ausschlag subtrahiert werden, der der er-

wähnten Zusatzkapazität bei der verwendeten Spannung und Galvanometerkonstanten entsprach. Das Verhältnis der so erhaltenen Differenzen $a - z$ und $a_0 - z_0$ ist gleich der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_m$ der Mischung.

Zur Kenntnis des wirklich vorhandenen Mischungsverhältnisses war dann noch des Gewicht $p$ der $n^2$ Körper festzustellen.

c) *Ergebnisse der Messungen.* — 1. Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen aus kleinen Messingkugeln und Luft. Es wurden Mischungen von den Mischungsverhältnissen 0,0500, 0,1000, 0,2000, 0,300, 0,400 untersucht. Der jedem Mischungsverhältnis entsprechende Plattenabstand $a$, der Mittelpunktsabstand $x$ der Kugeln und die Anzahl $n$ der auf einer Quadratseite $l$ aufgestellten Halbkugeln wurden in der angegebenen Weise für jedes Mischungsverhältnis berechnet. Die folgende Tabelle enthält außer diesen Größen noch die Durchschnittswerte der Gewichte der $n^2$ Halbkugeln und die absoluten und relativen Fehler der Mischungsverhältnisse, die aus

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta s}{s} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{2\,\Delta l}{l}$$

berechnet worden sind.

**Aufstellung der kleinen Messingkugeln.**

| $\delta$ | $\Delta\delta$ | $\frac{\Delta\delta}{\delta}$ in Proz. | $a$ in cm | $x$ in cm | $n$ | $l$ in cm | $p$ in g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,00015 | 0,30 | 0,6429 | 1,2858 | 16 | 20,57 | 114,64 |
| 0,1000 | 0,00032 | 0,32 | 0,5103 | 1,0205 | 20 | 20,41 | 179,06 |
| 0,2000 | 0,00069 | 0,35 | 0,4050 | 0,8100 | 25 | 20,25 | 279,75 |
| 0,300 | 0,00116 | 0,39 | 0,3538 | 0,7076 | 25 | 17,69 | 279,75 |
| 0,400 | 0,00168 | 0,42 | 0,3215 | 0,6429 | 25 | 16,07 | 279,75 |

Die Messungen ergaben folgende Werte:

Die Dielektrizitätskonstanten bei kleinen Messingkugeln.

| $\delta$ | 0,0500 | 0,1000 | 0,2000 | 0,300 | 0,400 |
|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Messungen | 5 | 9 | 6 | 7 | 13 |
| Mittelwert des $\varepsilon_m$ | 1,156 | 1,334 | 1,756 | 2,368 | 3,372 |
| $\Delta\varepsilon_m$ | 0,003 | 0,005 | 0,006 | 0,013 | 0,073 |
| in Proz. | 0,26 | 0,37 | 0,34 | 0,55 | 2,16 |

Daß bei der engsten Anordnung der Fehler wesentlich größer ist, liegt daran, daß hier der Fehler des Plattenabstandes einen großen Einfluß ausübt. Die Dicke der Luftschicht zwischen der oberen Kondensatorplatte und den Scheitelpunkten der mittleren Halbkugeln beträgt nur 0,276 mm, der Fehler des Plattenabstandes von 0,004 mm ist also 1,4 Proz. dieser Größe.

2. Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen aus großen Messingkugeln und Luft.

Bei diesen Messungen war wegen des großen Plattenabstandes zu beachten, daß der störende Einfluß der Spaltbreite auf das Feld bei gefülltem Kondensator möglicherweise nicht zu vernachlässigen war. Dieser Einfluß mußte sich darin äußern, daß bei verschiedenen Anordnungen durch eine andere Lage der Halbkugeln zum Spalt das Gesamtfeld in verschiedener Weise beeinflußt wurde. Um dies prüfen zu können, wurde die ganze Anordnung der Halbkugeln bei den einzelnen Messungen in verschiedener Weise gegen den Spalt verschoben aufgestellt. Die Ergebnisse der Messungen zeigten indessen keine Unterschiede außerhalb der allgemeinen Fehlergrenzen; man kann also annehmen, daß der erwähnte Einfluß des Spaltes zu vernachlässigen ist. Die folgende Tabelle enthält die für die Aufstellung der Halbkugeln er-

Aufstellung der großen Messingkugeln.

| $\delta$ | $\Delta\delta$ | $\frac{\Delta\delta}{\delta}$ in Proz. | $a$ in cm | $x$ in cm | $n$ | $l$ in cm | $p$ in g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,00016 | 0,32 | 2,1728 | 4,3455 | 5 | 21,73 | 431,04 |
| 0,1000 | 0,00033 | 0,33 | 1,7245 | 3,4490 | 6 | 20,69 | 620,58 |
| 0,2000 | 0,00076 | 0,38 | 1,3688 | 2,7375 | 7 | 19,16 | 844,62 |
| 0,300 | 0,00113 | 0,38 | 1,1957 | 2,3914 | 8 | 19,13 | 1103,11 |
| 0,400 | 0,00160 | 0,40 | 1,0864 | 2,1728 | 8 | 17,38 | 1103,11 |

Es ergaben sich folgende Werte:

Die Dielektrizitätskonstanten bei großen Messingkugeln.

| $\delta$ | 0,0500 | 0,1000 | 0,2000 | 0,300 | 0,400 |
|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Messungen | 5 | 7 | 8 | 9 | 7 |
| Mittelwert für $\varepsilon_m$ | 1,149$_2$ | 1,324 | 1,741 | 2,280 | 3,257 |
| $\Delta\varepsilon_m$ | 0,009 | 0,013 | 0,024 | 0,020 | 0,023 |
| in Proz. | 0,78 | 0,98 | 1,4 | 0,88 | 0,71 |

forderlichen Größen sowie die Fehler der verschiedenen Mischungsverhältnisse. Es wurden hier ebenfalls die Mischungsverhältnisse 0,0500, 0,1000, 0,2000, 0,300 und 0,400 untersucht.

3. Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen aus Aluminium-Wachskittkugeln und Luft. Bei diesen Untersuchungen wurden folgende Mischungsverhältnisse benutzt: 0,0992, 0,198, 0,298, 0,397, 0,496 und 0,520. Bei dem Mischungsverhältnis 0,520 war der Plattenabstand $a = 0{,}9935$ cm zwar größer als der Durchschnittsradius, jedoch kleiner als die größten Höhen der nicht sehr gleichmäßigen Halbkugeln (1,007 cm), die Messung konnte also nicht direkt vorgenommen werden; der Wert für die Dielektrizitätskonstante dieser Mischung wurde vielmehr aus einer Reihe von Messungen durch Extrapolation gewonnen. Hierzu wurden die Dielektrizitätskonstanten der Mischungen von der richtigen Anordnung der Halbkugeln auf der unteren Kondensatorplatte, aber mit Plattenabständen $a+y_1$, $a+y_2$, $a+y_3$ an Stelle des richtigen Plattenabstandes $a$ bestimmt; aus diesen Werten wurde in der von Ficker angegebenen Weise der Wert der Dielektrizitätskonstanten für den Abstand $a$ durch Extrapolation berechnet. Die Abmessungen für die Aufstellung der Halbkugeln und die Ergebnisse der Messungen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

Aufstellung der Mischungskugeln.

| $\delta$ | $\Delta\delta$ | $\Delta\delta$ in Proz. | $a$ in cm | $x$ in cm | $n$ | $l$ in cm | $p$ in g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0992 | 0,00094 | 0,94 | 1,7252 | 3,4503 | 6 | 20,70 | 86,053 |
| 0,198 | 0,00179 | 0,90 | 1,3693 | 2,7386 | 8 | 21,91 | 153,02 |
| 0,298 | 0,00279 | 0,94 | 1,1962 | 2,3923 | 8 | 19,14 | 153,02 |
| 0,397 | 0,00395 | 1,00 | 1,0868 | 2,1736 | 9 | 19,56 | 193,77 |
| 0,496 | 0,00504 | 1,02 | 1,0089 | 2,0178 | 9 | 18,16 | 193,77 |
| 0,520 | 0,00530 | 1,02 | 0,9935 | 1,9870 | 9 | 17,88 | 193,77 |

Die Dielektrizitätskonstanten bei den Mischungskugeln.

| $\delta$ | 0,0992 | 0,198 | 0,298 | 0,397 | 0,496 | 0,250 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Messungen | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 |
| Mittelwert für $\varepsilon_m$ | 1,270 | 1,589 | 1,987 | 2,601 | 3,696 | 4,188 |
| $\Delta\varepsilon_m$ | 0,011 | 0,015 | 0,041 | 0,067 | 0,074 | 0,072 |
| in Proz. | 0,87 | 0,94 | 2,06 | 2,6 | 2,0 | 1,7 |

4. Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen aus Messingwürfeln und Luft. Bei den Würfeln ließen sich Mischungen von den Mischungsverhältnissen 0,0500—0,800 herstellen. Die Fehler der Dielektrizitätskonstanten werden auch hier, wie bei den kleinen Messingkugeln, für enge Anordnungen merklich größer, wohl ebenfalls infolge des Einflusses des Fehlers des Plattenabstandes. Die beiden folgenden Tabellen enthalten die für die Herstellung der Mischungen erforderlichen Abstände und die Ergebnisse der dielektrischen Messungen.

Aufstellung der Messingwürfel.

| $\delta$ | $\Delta\delta$ | $\Delta\delta$ in Proz. | $a$ in cm | $x$ in cm | $n$ | $l$ in cm | $p$ in g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,00014 | 0,27 | 0,8147 | 1,6293 | 16 | 26,07 | 232,80 |
| 0,1000 | 0,00033 | 0,33 | 0,6465 | 1,2930 | 16 | 20,69 | 232,80 |
| 0,1999 | 0,00068 | 0,34 | 0,5132 | 1,0263 | 20 | 20,53 | 363,76 |
| 0,300 | 0,00101 | 0,34 | 0,4483 | 0,8965 | 24 | 21,52 | 523,80 |
| 0,400 | 0,00146 | 0,37 | 0,4073 | 0,8145 | 24 | 19,55 | 523,80 |
| 0,500 | 0,00186 | 0,37 | 0,3781 | 0,7561 | 27 | 20,42 | 662,97 |
| 0,600 | 0,00234 | 0,39 | 0,3558 | 0,7116 | 27 | 19,21 | 662,97 |
| 0,700 | 0,00284 | 0,41 | 0,3380 | 0,6759 | 27 | 18,25 | 662,97 |
| 0,800 | 0,00338 | 0,42 | 0,3233 | 0,6465 | 27 | 17,46 | 662,97 |

Die Dielektrizitätskonstanten bei den Messingwürfeln.

| $\delta$ | 0,0500 | 0,1000 | 0,1999 | 0,300 | 0,400 | 0,500 | 0,600 | 0,700 | 0,800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Messungen | 4 | 6 | 6 | 6 | 6 | 9 | 12 | 5 | 5 |
| Mittelwert für $\varepsilon_m$ | 1,189 | 1,398 | 1,873 | 2,464 | 3,233 | 4,276 | 5,846 | 8,488 | 13,687 |
| $\Delta\varepsilon_m$ | 0,004 | 0,004 | 0,009 | 0,006 | 0,022 | 0,018 | 0,060 | 0,095 | 0,214 |
| in Proz. | 0,34 | 0,29 | 0,48 | 0,24 | 0,68 | 0,42 | 1,03 | 1,13 | 1,56 |

5. Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen aus Hartgummiwürfeln und Luft. Auch hier wurden Mischungsverhältnisse von 0,0500—0,799 untersucht. Die Fehler der Dielektrizitätskonstanten sind bei diesen Untersuchungen deshalb geringer, weil infolge der niedrigen Dielektrizitätskonstanten der Würfel die Unterschiede in der Aufstellung nur einen geringen Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante der Mischung ausüben. Die beiden

folgenden Tabellen enthalten wieder die für die Aufstellung der Körper erforderlichen Größen und die für die Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Mischungen erhaltenen Werte.

Aufstellung der Hartgummiwürfel.

| $\delta$ | $\Delta\delta$ | $\Delta\delta$ in Proz. | $a$ in cm | $x$ in cm | $n$ | $l$ in cm | $p$ in g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,00018 | 0,36 | 0,8156 | 1,6312 | 16 | 26,10 | 33,358 |
| 0,0999 | 0,00041 | 0,41 | 0,6476 | 1,2951 | 16 | 20,72 | 33,358 |
| 0,1997 | 0,00091 | 0,46 | 0,5140 | 1,0280 | 20 | 20,56 | 52,118 |
| 0,300 | 0,00119 | 0,40 | 0,4490 | 0,8980 | 25 | 22,45 | 81,440 |
| 0,399 | 0,00170 | 0,43 | 0,4079 | 0,8159 | 25 | 20,40 | 81,440 |
| 0,499 | 0,00220 | 0,44 | 0,3787 | 0,7574 | 27 | 20,45 | 94,985 |
| 0,599 | 0,00276 | 0,46 | 0,3564 | 0,7127 | 27 | 19,24 | 94,985 |
| 0,699 | 0,00334 | 0,48 | 0,3385 | 0,6770 | 27 | 18,28 | 94,985 |
| 0,799 | 0,00395 | 0,49 | 0,3238 | 0,6477 | 27 | 17,48 | 94,985 |

Die Dielektrizitätskonstanten bei den Hartgummiwürfeln.

| $\delta$ | 0,0500 | 0,0999 | 0,1997 | 0,300 | 0,399 | 0,499 | 0,599 | 0,699 | 0,799 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Messungen | 4 | 6 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | 5 | 6 |
| Mittelwert für $\varepsilon_m$ | $1{,}063_3$ | 1,125 | 1,259 | 1,406 | 1,564 | 1,735 | 1,927 | 2,140 | 2,369 |
| $\Delta\varepsilon_m$ | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,011 | 0,011 | 0,011 |
| in Proz. | 0,09 | 0,18 | 0,16 | 0,50 | 0,38 | 0,35 | 0,57 | 0,51 | 0,46 |

### VII. Berechnung der Formzahl $u$ und ihrer Fehlergrenzen.

a) *Berechnung von $u$.* — Die angeführten Messungen der Dielektrizitätskonstanten bestimmter Mischungen hatten den Zweck, die zu diesen Mischungen gehörigen Formzahlen $u$ experimentell festzustellen. Aus den gefundenen Dielektrizitätskonstanten lassen sich die zugehörigen $u$-Werte in der Weise berechnen: Die Wienersche Mischformel

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + u} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + u} + \delta_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + u}$$

vereinfacht sich für die verwendeten Mischungen zu

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + u} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + u},$$

da der eine der Bestandteile Luft war, also $\varepsilon_2 = 1$ zu setzen ist. Für $\delta_1$ kann daher das Zeichen $\delta$ eingeführt werden.

Aus der vereinfachten Formel läßt sich der folgende explizite Ausdruck für $u$ finden

$$u = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_m - 1) - \varepsilon_m \delta(\varepsilon_1 - 1)}{\delta(\varepsilon_1 - 1) - (\varepsilon_m - 1)}.$$

In dem Falle, daß die festen Körper aus Metall bestehen, wird $\varepsilon_1 = \infty$ und daher

$$u = \frac{\varepsilon_m - 1}{\delta} - \varepsilon_m.$$

Mittels dieser Formeln sind aus den Mittelwerten der Dielektrizitätskonstanten die Werte der Größe $u$ für die verschiedenen Mischungen berechnet worden; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die Werte der Größe $u$.

| $\delta$ | 0,0500 | 0,1000 | 0,2000 | 0,300 | 0,400 |
|---|---|---|---|---|---|
| Kleine Messingkugeln | 1,96 | 2,01 | 2,02 | 2,19 | 2,56 |
| Große Messingkugeln | 1,84 | 1,92 | 1,96 | 1,99 | 2,39 |

| $\delta$ | 0,0992 | 0.198 | 0,298 | 0,397 | 0,496 | 0,520 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mischungskugeln | 2,21 | 2,21 | 2,26 | 2,74 | 4,18 | 5,28 |

| $\delta$ | 0,0500 | 0,100 | 0,200 | 0,300 | 0,400 | 0,500 | 0,60 | 0,70 | 0,80 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Messingwürfel . . | 2,59 | 2.58 | 2,49 | 2,42 | 2,35 | 2,28 | 2,23 | 2,19 | 2,17 |
| Hartgummiwürfel | 2,75 | 2,43 | 2,42 | 2,46 | 2,52 | 2.53 | 2,67 | 2,94 | 3,29 |

b) *Berechnung der Fehler $\Delta u$ von $u$.* — Zur Diskussion der hier für die Größe $u$ erhaltenen Werte ist eine genaue Kenntnis ihrer Fehler notwendig. Im folgenden sind die Fehler des $u$ für jede der untersuchten Mischungen in der Weise berechnet worden, daß die Einzelfehler, die durch die Messungsfehler der in dem Ausdrucke für $u$ auftretenden Größen entstehen, ohne Rücksicht auf ihr Vorzeichen addiert wurden. Die so berechneten Fehler der $u$-Werte sind also die im ungünstigsten Falle auftretenden maximalen Fehler; es ist daher eine gewisse Sicherheit vorhanden, daß die wirklichen Werte der Zahl $u$ tatsächlich innerhalb der so gewonnenen Fehlergrenzen liegen. Der Gesamtfehler des $u$ ist am einfachsten nach der Formel

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\Delta\varepsilon_m + \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1}\Delta\varepsilon_1 + \frac{\partial u}{\partial \delta}\Delta\delta$$

zu berechnen; für Metalle fällt das Glied

$$\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1}\Delta\varepsilon_1$$

weg. Die Größen $\partial u/\partial\varepsilon_m$, $\partial u/\partial\varepsilon_1$ und $\partial u/\partial\delta$ sind aus den Werten $\varepsilon_m$, $\varepsilon_1$ und $\delta$ für die betreffende Mischung auszurechnen; ihre algebraischen Ausdrücke sind

$$\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m} = \frac{\delta(1-\delta)(\varepsilon_1-1)^2}{[\delta(\varepsilon_1-1)-(\varepsilon_m-1)]^2}, \quad \text{für Metall } \frac{\delta u}{\partial \varepsilon_m} = \frac{1}{\delta} - 1$$

$$\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1} = -\frac{(1-\delta)(\varepsilon_m-1)^2}{[\delta(\varepsilon_1-1)-(\varepsilon_m-1)]^2}$$

$$\frac{\partial u}{\partial \delta} = -\frac{(\varepsilon_m-1)(\varepsilon_1-1)(\varepsilon_1-\varepsilon_m)}{[\delta(\varepsilon_1-1)-(\varepsilon_m-1)]^2}, \quad \text{für Metall } \frac{\partial u}{\partial \delta} = -\frac{\varepsilon_m-1}{\delta^2};$$

die Größen $\Delta\varepsilon_m$, $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\delta$ sind aus den Tabellen zu entnehmen. In den folgenden Tabellen sind für die verschiedenen Mischungen alle diese Größen und die hieraus berechneten Werte für $\Delta u$ zusammengestellt. Aus den Tabellen ist deutlich zu sehen, in welcher starken Vergrößerung die Fehler der gemessenen Größen in den Fehlern der $u$-Werte auftreten.

Die Fehler des $u$ bei kleinen Messingkugeln.
$\varepsilon_1 = \infty$

| $\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}$ | $\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}$ | $\Delta\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}\Delta\delta$ | $\Delta u$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 19,00 | 0,003 | 0,057 | 62,4 | 0,00015 | 0,009 | 0,066 |
| 0,1000 | 9,00 | 0,005 | 0,045 | 33,4 | 0,00032 | 0,011 | 0,056 |
| 0,2000 | 4,00 | 0,006 | 0,024 | 18,9 | 0,00069 | 0,013 | 0,037 |
| 0,300 | 2,33 | 0,013 | 0,030 | 15,2 | 0,00116 | 0,018 | 0,048 |
| 0,400 | 1,50 | 0,073 | 0,110 | 14,8 | 0,00168 | 0,025 | 0,135 |

Die Fehler des $u$ bei großen Messingkugeln.
$\varepsilon_1 = \infty$

| $\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}$ | $\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}$ | $\Delta\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}\Delta\delta$ | $\Delta u$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 19,00 | 0,009 | 0,171 | 59,7 | 0,00016 | 0,010 | 0,181 |
| 0,1000 | 9,00 | 0,013 | 0,117 | 32,4 | 0,00033 | 0,011 | 0,128 |
| 0,2000 | 4,00 | 0,024 | 0,096 | 18,5 | 0,00076 | 0,014 | 0,110 |
| 0,300 | 2,33 | 0,020 | 0,047 | 14,2 | 0,00113 | 0,016 | 0,063 |
| 0,400 | 1,50 | 0,023 | 0,035 | 14,1 | 0,00160 | 0,023 | 0,058 |

Die Fehler des $u$ bei den Mischungskugeln.
$\varepsilon_1 = 12{,}54$

| $\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}$ | $\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1}$ | $\Delta\varepsilon_1$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1}\Delta\varepsilon_1$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}$ | $\Delta\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}\Delta\delta$ | $\Delta u$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0992 | 15,54 | 0,011 | 0,171 | 0,086 | 0,88 | 0,076 | 45,9 | 0,00094 | 0,043 | 0,290 |
| 0,198 | 7,35 | 0,015 | 0,110 | 0,097 | 0,88 | 0,085 | 25,9 | 0,00179 | 0,046 | 0,241 |
| 0,298 | 4,63 | 0,041 | 0,190 | 0,114 | 0,88 | 0,100 | 20,0 | 0,00279 | 0,056 | 0,346 |
| 0,397 | 3,59 | 0,067 | 0,240 | 0,174 | 0,88 | 0,153 | 20,7 | 0,00395 | 0,082 | 0,475 |
| 0,496 | 3,63 | 0,074 | 0,269 | 0,400 | 0,88 | 0,352 | 30,0 | 0,00504 | 0,151 | 0,772 |
| 0,520 | 4,20 | 0,072 | 0,302 | 0,617 | 0,88 | 0,543 | 38,8 | 0,00530 | 0,206 | 1,051 |

Die Fehler des $u$ bei den Messingwürfeln.
$\varepsilon_1 = \infty$

| $\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}$ | $\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}$ | $\Delta\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}\Delta\delta$ | $\Delta u$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 19,00 | 0,004 | 0,076 | 75,6 | 0,00014 | 0,011 | 0,087 |
| 0,1000 | 9,00 | 0,004 | 0,036 | 39,8 | 0,00033 | 0,013 | 0,049 |
| 0,1999 | 4,00 | 0,009 | 0,036 | 21,9 | 0,00068 | 0,015 | 0,051 |
| 0,300 | 2,33 | 0,006 | 0,014 | 16,3 | 0,00101 | 0,016 | 0,030 |
| 0,400 | 1,50 | 0,022 | 0,033 | 14,0 | 0,00146 | 0,020 | 0,053 |
| 0,500 | 1,00 | 0,018 | 0,018 | 13,1 | 0,00186 | 0,024 | 0,042 |
| 0,600 | 0,667 | 0,060 | 0,040 | 13,5 | 0,00234 | 0,032 | 0,072 |
| 0,700 | 0,429 | 0,095 | 0,041 | 15,2 | 0,00284 | 0,043 | 0,084 |
| 0,800 | 0,250 | 0,214 | 0,054 | 19,8 | 0,00338 | 0,067 | 0,121 |

Die Fehler des $u$ bei den Hartgummiwürfeln.
$\varepsilon_1 = 2{,}863$

| $\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}$ | $\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\Delta\varepsilon_m$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1}$ | $\Delta\varepsilon_1$ | $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1}\Delta\varepsilon_1$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}$ | $\Delta\delta$ | $\frac{\partial u}{\partial \delta}\Delta\delta$ | $\Delta u$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 184,0 | 0,001 | 0,184 | 4,26 | 0,025 | 0,107 | 237,0 | 0,00018 | 0,043 | 0,334 |
| 0,0999 | 83,6 | 0,002 | 0,167 | 3,77 | 0,025 | 0,094 | 108,0 | 0,00041 | 0,044 | 0,305 |
| 0,1997 | 43,4 | 0,002 | 0,087 | 4,20 | 0,025 | 0,105 | 60,6 | 0,00091 | 0,055 | 0,247 |
| 0,300 | 31,2 | 0,007 | 0,218 | 4,94 | 0,025 | 0,124 | 47,1 | 0,00119 | 0,056 | 0,398 |
| 0,399 | 25,9 | 0,006 | 0,155 | 5,95 | 0,025 | 0,149 | 42,5 | 0,00170 | 0,072 | 0,376 |
| 0,499 | 22,9 | 0,006 | 0,137 | 7,15 | 0,025 | 0,179 | 40,8 | 0,00220 | 0,090 | 0,406 |
| 0,599 | 23,4 | 0,011 | 0,257 | 9,66 | 0,025 | 0,242 | 45,3 | 0,00276 | 0,125 | 0,624 |
| 0,699 | 27,8 | 0,011 | 0,306 | 14,87 | 0,025 | 0,372 | 58,4 | 0,00334 | 0,195 | 0,873 |
| 0,799 | 39,0 | 0,011 | 0,429 | 26,38 | 0,025 | 0,660 | 88,2 | 0,00395 | 0,348 | 1,437 |

In den folgenden Tabellen sind die Werte $\delta$, $\varepsilon_m$ und $u$ mit ihren prozentualen Fehlern zusammengestellt, für $u$ sind auch die absoluten Fehler angegeben.

$\varepsilon_m$ und $u$ bei den kleinen Messingkugeln.
$\varepsilon_1 = \infty$

| $\delta$ | Proz. | $\varepsilon_m$ | Proz. | $u$ | abs. $\Delta u$ | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,30 | 1,156 | 0,26 | 1,96 | 0,07 | 3,6 |
| 0,1000 | 0,32 | 1,334 | 0,37 | 2,01 | 0,06 | 3,0 |
| 0,2000 | 0,35 | 1,756 | 0,34 | 2,02 | 0,04 | 2,0 |
| 0,300 | 0,39 | 2,368 | 0,55 | 2,19 | 0,05 | 2,3 |
| 0,400 | 0,42 | 3,372 | 2,16 | 2,56 | 0,14 | 5,5 |

$\varepsilon_m$ und $u$ bei den großen Messingkugeln.
$\varepsilon_1 = \infty$

| $\delta$ | Proz. | $\varepsilon_m$ | Proz. | $u$ | abs. $\Delta u$ | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,32 | 1,149$_2$ | 0,78 | 1,84 | 0,18 | 9,8 |
| 0,1000 | 0,33 | 1,324 | 0,98 | 1,92 | 0,13 | 6,8 |
| 0,2000 | 0,38 | 1,741 | 1,38 | 1,96 | 0,11 | 5,6 |
| 0,300 | 0,38 | 2,280 | 0,88 | 1,99 | 0,06 | 3,0 |
| 0,400 | 0,40 | 3,257 | 0,71 | 2,39 | 0,06 | 2,5 |

$\varepsilon_m$ und $u$ bei den Mischungskugeln.
$\varepsilon_1 = 12{,}54 \quad \Delta\varepsilon_1 = \pm 0{,}88$ oder 7,0 Proz.

| $\delta$ | Proz. | $\varepsilon_m$ | Proz. | $u$ | abs. $\Delta u$ | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0992 | 0,94 | 1,270 | 0,87 | 2,21 | 0,29 | 13 |
| 0,198 | 0,90 | 1,589 | 0,94 | 2,21 | 0,24 | 11 |
| 0,298 | 0,94 | 1,987 | 2,06 | 2,26 | 0,35 | 15 |
| 0,397 | 1,00 | 2,601 | 2,58 | 2,74 | 0,48 | 18 |
| 0,496 | 1,02 | 3,696 | 2,00 | 4,18 | 0,77 | 18 |
| 0,520 | 1,02 | 4,188 | 1,72 | 5,28 | 1,05 | 20 |

$\varepsilon_m$ und $u$ bei den Messingwürfeln.
$\varepsilon_1 = \infty$

| $\delta$ | Proz. | $\varepsilon_m$ | Proz. | $u$ | abs. $\Delta u$ | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,27 | 1,189 | 0,34 | 2,59 | 0,09 | 3,5 |
| 0,1000 | 0,33 | 1,398 | 0,29 | 2,58 | 0,05 | 1,9 |
| 0,1999 | 0,34 | 1,873 | 0,48 | 2,49 | 0,05 | 2,0 |
| 0,300 | 0,34 | 2,464 | 0,24 | 2,42 | 0,03 | 1,2 |
| 0,400 | 0,37 | 3,233 | 0,68 | 2,35 | 0,05 | 2,1 |
| 0,500 | 0,37 | 4,276 | 0,42 | 2,28 | 0,04 | 1,8 |
| 0,600 | 0,39 | 5,846 | 1,03 | 2,23 | 0,07 | 3,1 |
| 0,700 | 0,41 | 8,438 | 1,13 | 2,19 | 0,08 | 3,7 |
| 0,800 | 0,42 | 13,687 | 1,56 | 2,17 | 0,12 | 5,5 |

$\varepsilon_m$ und $u$ bei den Hartgummiwürfeln.
$\varepsilon_1 = 2{,}863$ $\Delta\varepsilon_1 = 0{,}025$ oder 0,87 Proz.

| $\delta$ | Proz. | $\varepsilon_m$ | Proz. | $u$ | abs. $\Delta u$ | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,36 | 1,063$_8$ | 0,09 | 2,75 | 0,33 | 12 |
| 0,0999 | 0,41 | 1,125 | 0,18 | 2,43 | 0,31 | 13 |
| 0,1997 | 0,46 | 1,259 | 0,16 | 2,42 | 0,25 | 10 |
| 0,300 | 0,40 | 1,406 | 0,50 | 2,46 | 0,40 | 16 |
| 0,399 | 0,43 | 1,564 | 0,38 | 2,52 | 0,38 | 15 |
| 0,499 | 0,44 | 1,735 | 0,35 | 2,53 | 0,41 | 16 |
| 0,599 | 0,46 | 1,927 | 0,57 | 2,67 | 0,62 | 23 |
| 0,699 | 0,48 | 2,140 | 0,51 | 2,94 | 0,87 | 30 |
| 0,799 | 0,49 | 2,369 | 0,46 | 3,29 | 1,44 | 44 |

### VIII. Diskussion.

Bei den Kugeln ist, wie man aus den Tabellen sieht, die Zahl $u$ bei kleinem Mischungsverhältnis, also bei weiter Anordnung, innerhalb der Fehlergrenzen entsprechend der Theorie gleich Zwei. Bei wachsendem Mischungsverhältnis ergibt sich ein stark zunehmender Anstieg der $u$-Werte infolge davon, daß der gegenseitige Einfluß der Kugeln eine wachsende Wirkung auf das gesamte Feld ausübt. Diesen Verlauf der $u$-Werte zeigen auch deutlich die Kurven, in denen $u$ als Funktion des Mischungsverhältnisses dargestellt ist (Fig. 6—8). Die Werte der Größe $u$ müssen der Theorie nach für große und kleine Kugeln desselben Materials dieselben sein. Aus den Unterschieden der für die beiden Sorten Messingkugeln gefundenen Werte kann man auf den Grad der Richtigkeit dieser Ergebnisse schließen. Bei den weiteren Anordnungen ist die Differenz der $u$-Werte für große und kleine Messingkugeln kleiner als der größere der beiden zugehörigen Fehler $\Delta u$, der in diesem Falle der Fehler für die großen Kugeln ist. Die gefundenen Werte sind also jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen die richtigen. Bei $\delta = 0{,}4$ ist die Differenz der beiden $u$-Werte 0,17, der größere der beiden Fehler, hier der Fehler für die kleinen Kugeln, ist $\Delta u = 0{,}14$. Vermutlich sind also auch diese Werte noch annähernd richtig. Bei $\delta = 0{,}8$ dagegen ist die Differenz 0,20, der größere der beiden Fehler ist $\Delta u = 0{,}06$; hieraus kann man mit Sicherheit schließen, daß bei dem einen der beiden Werte ein größerer Messungsfehler vorliegt. Wie sich aus den später vorgenommenen Untersuchungen der Rayleighschen Theorie ergibt,

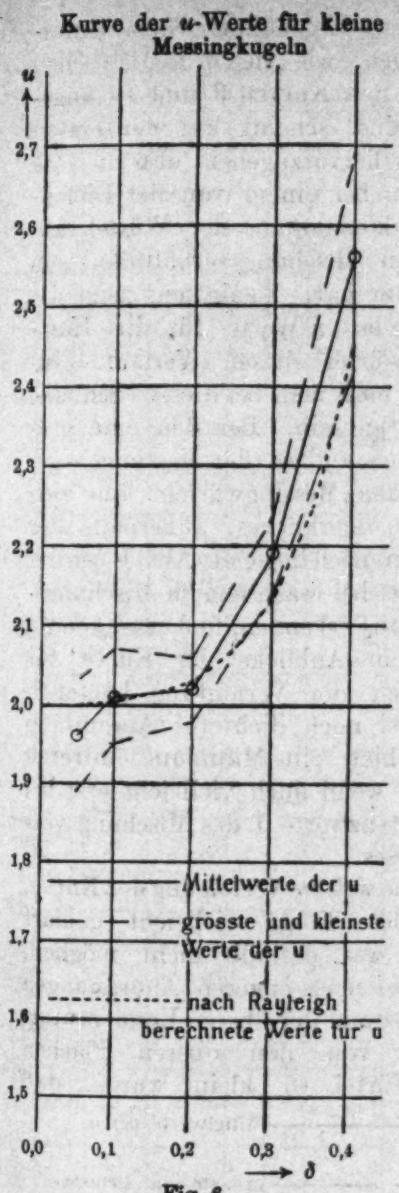



Fig. 6.

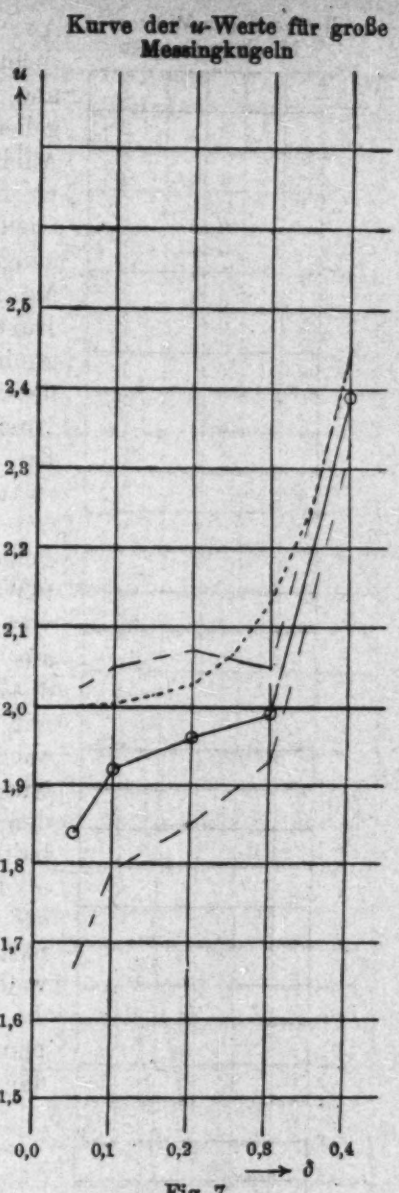



Fig. 7.

ist bei $\delta = 0{,}3$ der $u$-Wert für die großen Messingkugeln ($u = 1{,}99$) nicht richtig.

Bei den Würfeln ist der Verlauf ein wesentlich anderer.

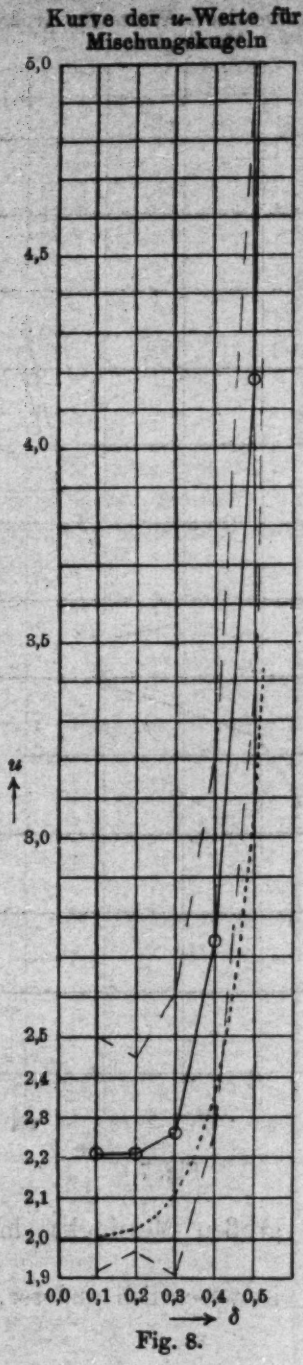



Fig. 8.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen, wie sie in den Tabellen und in den Kurven 9 und 10 angegeben sind, scheint auf den ersten Anblick hervorzugehen, daß hier die Größe $u$ bei einem von der Dielektrizitätskonstanten der Würfel abhängigen Mischungsverhältnisse ein Minimum hat. Wenigstens zeigt die Kurve der $u$-Werte für die Hartgummiwürfel diesen Verlauf. Indessen muß man bei diesem Schlusse vorsichtig sein. Bei den eine größere Genauigkeit der Messungen gestattenden Messingwürfeln läßt sich nur ein merkliches, außerhalb der Fehlergrenzen liegendes Abnehmen der $u$-Werte bei wachsendem Mischungsverhältnis erkennen, und man könnte aus dem Anblicke der Kurve für diese zu der Vermutung kommen, daß bei noch dichterer Anordnung auch hier ein Minimum eintreten würde, wenn auch vielleicht erst bei dem Grenzwerte 1 des Mischungsverhältnisses.

Eine weitere Verfolgung der Kurve, die diese Frage vielleicht geklärt hätte, war deshalb nicht möglich, weil bei noch engeren Anordnungen der Abstand der oberen Kondensatorplatte von den oberen Flächen der Würfel so klein wurde, daß

——— Mittelwerte der u

— — — grösste und kleinste Werte der u

. . . . . nach Rayleigh berechnete Werte für u

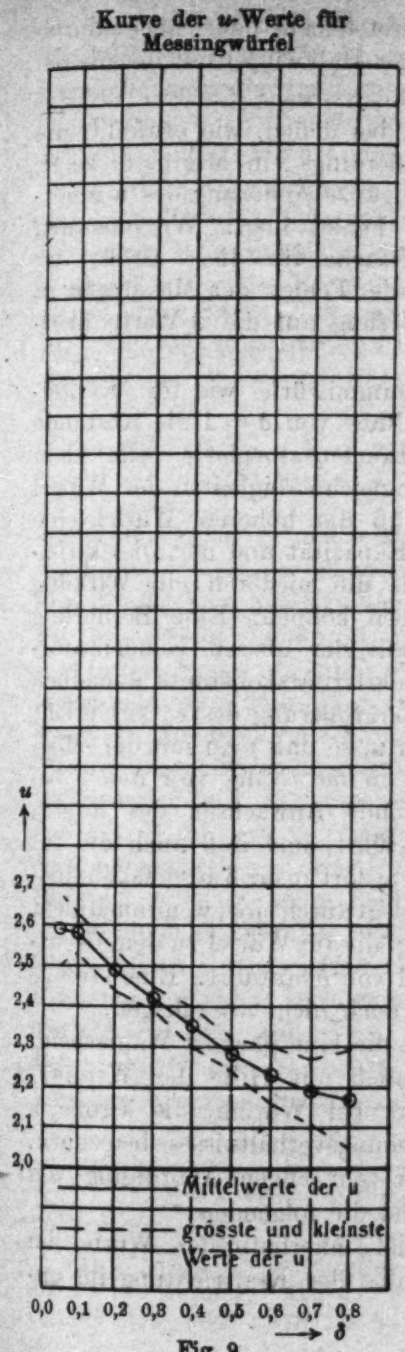

Kurve der u-Werte für Messingwürfel
u
2,7
2,6
2,5
2,4
2,3
2,2
2,1
2,0
Mittelwerte der u
grösste und kleinste Werte der u
0,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8
δ

Fig. 9.

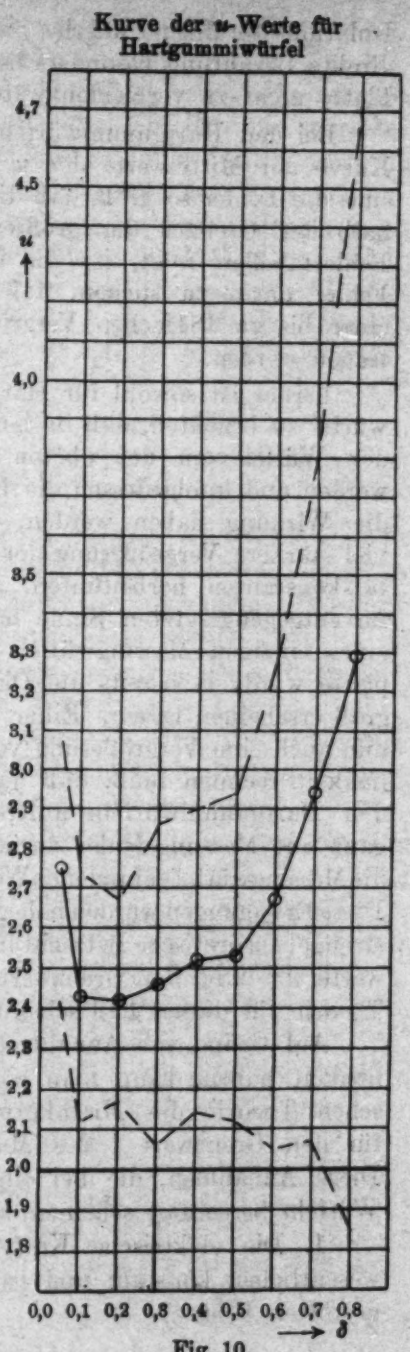

Kurve der u-Werte für Hartgummiwürfel
4,7
4,5
u
4,0
3,5
3,3
3,2
3,1
3,0
2,9
2,8
2,7
2,6
2,5
2,4
2,3
2,2
2,1
2,0
1,9
1,8
0,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8
δ

Fig. 10.

Isolationsstörungen durch Staubteilchen oder auch durch direkte Berührung besonders hoher Halbwürfel mit der oberen Platte nicht zu vermeiden waren.

Bei den Hartgummiwürfeln, bei denen, wie erwähnt, die Kurve der Mittelwerte der $u$ allerdings ein Minimum zeigt, sind die Fehler so groß, daß die ganze Änderung des $u$ innerhalb der Grenzen der größten Fehler liegt. Wie aus den Fehlertabellen folgt, ist die Ursache für diese Größe der Fehler darin zu suchen, daß die Fehler der Messungen in einer bis zu 184fachen Vergrößerung auf die $u$-Werte übertragen werden.

Ferner ist sowohl für Hartgummiwürfel wie für Messingwürfel zu beachten, daß in der Nähe von $\delta = 1$ die Abstände der Würfel von der oberen Kondensatorplatte sehr klein werden und infolgedessen die Ungleichmäßigkeiten der Würfel die Wirkung haben werden, daß die höheren Würfel eine viel stärkere Vergrößerung der Kapazität und der Dielektrizitätskonstanten herbeiführen, als die niederen eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne haben können. Eine Berührung eines einzigen Messingwürfels mit der oberen Kondensatorplatte würde ja bereits die Dielektrizitätskonstante unendlich groß erscheinen lassen. Einer Vergrößerung des $\varepsilon_m$ entspricht nun auch eine Vergrößerung von $u$, so daß man mit der Möglichkeit rechnen muß, daß das in der Nähe von $\delta = 1$ bei den Hartgummiwürfeln auftretende Anwachsen des $u$ sich ganz auf Messungsfehler zurückführt, und daß auch die für die Messingwürfel gefundenen Werte dort zu groß ausgefallen sind. Diese Erwägungen wurden nahegelegt durch eine, wenn auch nicht strenge, theoretische Betrachtung, die für Würfel zu dem Grenzwerte $u = 2$ für den Grenzwert 1 von $\delta$ hinführt. Eine strenge Theorie für diesen Fall scheint noch nicht vorzuliegen.

Auf Grund von Annahmen, die eine gewisse Wahrscheinlichkeit haben, kann man nämlich mit Hilfe der Wienerschen Theorie des Mischkörpers bei Würfeln die Größe $u$ für den Grenzwert 1 des Mischungsverhältnisses berechnen. Diese Annahmen, die bei einer sehr engen Anordnung von Würfeln berechtigt scheinen, sind die folgenden:

1. Die elektrische Kraft ist innerhalb der Würfel im wesentlichen konstant und parallel der Kraftrichtung im ungestörten Feld.

2. Die elektrische Kraft ist in dem Raume zwischen den Würfelflächen ebenfalls im wesentlichen konstant und parallel der Kraftrichtung im ungestörten Felde, und zwar sowohl zwischen den Würfelflächen, die der Feldrichtung parallel sind, als auch zwischen denen, die zu ihr senkrecht stehen.

3. Lediglich in dem kleinen, zwischen den Kanten und Ecken der Würfel liegenden gitterartigen Zwischenraum und in dessen Nachbarschaft innerhalb der Würfel ist das Feld gestört. Ist $k$ die Würfelkante, $x$ der Abstand der Mittelpunkte benachbarter Würfel und $\xi = x - k$ die Entfernung benachbarter Würfelflächen, so ist dieser Raum für jeden Würfel

$$\xi^3 + 3\,\xi^2 k\ .$$

Wenn nun

$$(1 - \delta) = \frac{\xi^3 + 3\,\xi^2 k + 3\,\xi k^2}{x^3}$$

und damit auch $\xi$ gegen Null konvergiert, so verschwindet der Raum $\xi^3 + 3\,\xi^2 k$ gegenüber den drei flachen Räumen $k^2\xi$, so daß auch der Einfluß, den die in ihm vorhandene Störung auf das Gesamtfeld ausübt, vernachlässigt werden kann.

Unter diesen Annahmen kann man die Dielektrizitätskonstante einer Mischung von Würfeln mit Luft bei sehr enger Anordnung mittels des Gesetzes der Wienerschen Theorie[1]) des Mischkörpers über den Mittelwert von Kraft, Polarisation und Energie berechnen. Dieses Gesetz besagt, daß der Mittelwert von Kraft, Polarisation und Energie in dem einheitlichen Körper, der den Mischkörper in seiner Wirkung auf das äußere Feld ersetzen soll, der gleiche bleibt wie bei dem Mischkörper. Ist $\mathfrak{E}_m$, $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ die dielektrische Kraft im Mischkörper und in den beiden Bestandteilen der Mischung mit den Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1$ und $\varepsilon_2$ und den Mischungsverhältnissen $\delta_1$ und $\delta_2 = 1 - \delta_1$, so wird dieses Gesetz für die Kraft und die Polarisation bei einer Mischung aus zwei Bestandteilen ausgedrückt durch:

$$\mathfrak{E}_m = \delta_1\,\mathfrak{E}_1 + \delta_2\,\mathfrak{E}_2$$

$$\varepsilon_m\,\mathfrak{E}_m = \delta_1\,\varepsilon_1\,\mathfrak{E}_1 + \delta_2\,\varepsilon_2\,\mathfrak{E}_2\ .$$

---

1) O. Wiener, „Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung." Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **32**. p. 558. 1912. Formeln (198), (199), (200), und p. 575, Formeln (260) bis (267).

Unter den gemachten Annahmen sind alle Kräfte parallel; man kann also die Vektoren durch Skalare ersetzen und schreiben

$$E_m = \delta_1 E_1 + \delta_2 E_2$$
$$\varepsilon_m E_m = \delta_1 \varepsilon_1 E_1 + \delta_2 \varepsilon_2 E_2 .$$

$E_1$ möge die Kraft innerhalb der Würfel sein; die Kraft $E_2$ in den Zwischenräumen setzt sich aus drei Teilen zusammen: zwei Teile bildet die Kraft $E_2'$ in den zwei Räumen $k^2\xi$, die den parallel zu den Kraftlinien stehenden Würfelflächen anliegen, einen Teil bildet die Kraft $E_2''$ in dem Raume $k^2\xi$, der sich zwischen den senkrecht zu den Kraftlinien stehenden Würfelflächen befindet. Die Kräfte in den kleinen Räumen $k\xi^2$ zwischen den Kanten und $\xi^3$ zwischen den Ecken der Würfel sind entsprechend den obigen Annahmen vernachlässigt. Es ist also

$$E_2 = \frac{1}{3}(2 E_2' + E_2'').$$

Da bei den Untersuchungen der umgebende Bestandteil Luft war, so ist $\varepsilon_2 = 1$.

Setzt man den Wert für $E_2$ und $\varepsilon_2$ in die Ausdrücke für die Kraft und die Polarisation ein, so erhält man

(1) $$E_m = \delta_1 E_1 + \frac{\delta_2}{3}(2 E_2' + E_2'').$$

(2) $$\varepsilon_m E_m = \delta_1 \varepsilon_1 E_1 + \frac{\delta_2}{3}(2 E_2' + E_2'').$$

Die Grenzbedingungen sind für die Tangentialkomponente $E_2' = E_1$ und für die Normalkomponente $E_2'' = \varepsilon_1 E_1$. Diese Werte für $E_2'$ und $E_2''$ in Gleichung (1) eingesetzt, ergibt

(1a) $$E_m = \delta_1 E_1 + \frac{\delta_2 E_1}{3}(2 + \varepsilon_1).$$

Subtrahiert man die Gleichung (1) von Gleichung (2), so erhält man

(3) $$(\varepsilon_m - 1) E_m = \delta_1 (\varepsilon_1 - 1) E_1 .$$

Aus Gleichung (1a) und (3) folgt dann der Wert für die Dielektrizitätskonstante einer isotropen Mischung von Würfeln und Luft bei sehr enger Anordnung:

$$\varepsilon_m = \frac{3\delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2(\varepsilon_1 + 2)}{3\delta_1 + \delta_2(\varepsilon_1 + 2)} = \frac{(\varepsilon_1 + 2) + 2\delta_1(\varepsilon_1 - 1)}{(\varepsilon_1 + 2) - \delta_1(\varepsilon_1 - 1)} .$$

Wenn man diesen Wert in den Ausdruck für $u$

$$u = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_m - 1) + \delta_1(\varepsilon_1 - 1)\varepsilon_m}{\delta_1(\varepsilon_1 - 1) - (\varepsilon_m - 1)} \quad \text{(s. p. 320)}$$

einsetzt, so ergibt sich $u = 2$. Dieses Ergebnis kann man auch ohne weitere Rechnung finden, wenn man den Ausdruck für $\varepsilon_m$ in der Form schreibt

$$\varepsilon_m = \frac{\delta_1 \varepsilon_1(1 + 2) + \delta_2(\varepsilon_1 + 2)}{\delta_1(1 + 2) + \delta_2(\varepsilon_1 + 2)}$$

und mit Formel (313) der Wienerschen Abhandlung[1]) vergleicht, die, wenn 1 für $\varepsilon_2$ eingesetzt wird, ergibt

$$\varepsilon_m = \frac{\delta_1 \varepsilon_1(1 + u) + \delta_2(\varepsilon_1 + u)}{\delta_1(1 + u) + \delta_2(\varepsilon_1 + u)} .$$

Beide Ausdrücke sind identisch bis auf die eine Größe, die im allgemeinen Ausdruck die Größe $u$, in dem hier gefundenen die Zahl 2 ist. Es muß also, da der Ausdruck eine lineare Funktion von $u$ ist, für den hier behandelten speziellen Fall $u = 2$ sein.

Bei Annäherung des Mischungsverhältnisses an den Grenzwert 1 nähert sich also die Größe $u$ bei Würfeln der 2.

Dieses Ergebnis kann noch keinen Anspruch auf große Sicherheit machen, da die Annahmen, auf denen es beruht, zwar wahrscheinlich sind, ihre Berechtigung aber doch erst genauer untersucht werden müßte.

Die für die Messingwürfel erhaltenen Werte für $u$ stehen bei Berücksichtigung aller Fehler mit diesem Ergebnis in Einklang. Auch bei den Hartgummiwürfeln sind für die dichteren Anordnungen die Abweichungen der gefundenen $u$ von 2 nicht größer als die Messungsfehler, die, wie schon oben erwähnt, durch die 184-fache Vergrößerung aus den Fehlern von $\varepsilon_m$ besonders große sind. Wie das scheinbar gefundene Minimum sich aufklärt, ist bereits oben auseinander gesetzt worden.

### IX. Vergleich der gemessenen und der aus der Rayleighschen Theorie berechneten $u$-Werte.

Die für die Kugeln erhaltenen Werte lassen sich mit den nach der Rayleighschen Theorie berechneten Werten

1) O. Wiener, Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **32**. p. 581. 1912.

vergleichen. Wie schon erwähnt wurde, hat Lord Rayleigh für Kugeln in isotroper Anordnung eine Mischungsformel abgeleitet, bei der die Einschränkung der Lorentzschen Ableitung, daß die Kugeln in genügend großen Abständen voneinander stehen, nicht gemacht wird. Die Rayleighsche Formel, bei deren Ableitung erst Glieder von höherer als der zehnten Potenz des Verhältnisses von Kugelradius zu Kugelabstand vernachlässigt werden, heißt

$$\varepsilon_m = 1 + \frac{3\,\delta_1\,(\varepsilon_1 - 1)}{(\varepsilon_1 + 2) - \delta_1\,(\varepsilon_1 - 1) - 1{,}65\,\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + \frac{4}{3}} \cdot \delta_1^{\frac{10}{3}} \cdot (\varepsilon_1 - 1)};$$

hierin ist als Einheit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_m$ der Mischung und $\varepsilon_1$ der Kugeln die Dielektrizitätskonstante des die Kugeln umgebenden Mittels gewählt. Diese Formel reduziert sich auf die Lorentzsche Formel für $\varepsilon_2 = 1$:

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2},$$

wenn das Glied mit der $\frac{10}{3}$ten Potenz des Mischungsverhältnisses vernachlässigt wird.

Da bei den Untersuchungen als umgebendes Mittel Luft ($\varepsilon_2 = 1$) verwendet wurde, so sind hier für die Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_m$ und $\varepsilon_1$ ihre Werte in den gewöhnlichen Einheiten einzusetzen.

Führt man diesen Rayleighschen Ausdruck für $\varepsilon_m$ in die Formel für $u$ ein, so erhält man eine Formel für $u$, durch die man aus dem Mischungsverhältnis und der Dielektrizitätskonstanten der Kugeln die zu dem Mischungsverhältnis gehörige Zahl $u$ für isotrope Anordnungen von Kugeln berechnen kann. Diese Formel lautet

$$u = \frac{2\,(1 - \delta_1) - c}{(1 - \delta_1) - c}$$

wo

$$c = 1{,}65\,\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + \frac{4}{3}}\,\delta_1^{\frac{10}{3}}$$

ist. Bestehen die Kugeln aus Metall, so wird $\varepsilon_1 = \infty$ und

$$c = 1{,}65\,\delta_1^{\frac{10}{3}}.$$

Die hieraus für Metallkugeln berechneten Werte sind in den beiden folgenden Tabellen mit den aus den Messungen für die kleinen und die großen Messingkugeln für $u$ erhaltenen Werte zusammengestellt. Aus diesen Tabellen und auch aus den Kurven 6 und 7 der $u$-Werte für die kleinen und großen Messingkugeln, bei denen auch die nach der Rayleighschen Formel berechneten Werte eingezeichnet sind, ist zu erkennen, daß die berechneten Werte im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen Werten zusammenfallen. Beim Mischungsverhältnis $\delta = 0{,}300$ liegt der berechnete Wert sowohl bei den kleinen wie bei den großen Kugeln außerhalb der Fehlergrenzen, und zwar in verschiedenem Sinne. Bei den großen Kugeln ist zweifellos der gemessene Wert zu niedrig, wie überhaupt alle aus den Messungen mit den großen Kugeln erhaltenen Werte zu niedrig zu sein scheinen. Daß bei $\delta = 0{,}3$ ein größerer Messungsfehler vorliegt, ist schon auf p. 324 ausgeführt worden. Bei den kleinen Kugeln ist auch beim Mischungsverhältnis $\delta = 0{,}4$ der gemessene Wert merklich größer als der berechnete, wenn auch die Differenz hier noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die Ursache hierfür wird zum Teil die sein, daß, wie bei den Messingwürfeln erörtert wurde, die Ungleichmäßigkeit der Kugeln eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten und dadurch auch der $u$-Werte zur Folge hat. Es läßt sich nicht entscheiden, ob dieser Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung nach Rayleigh lediglich dem Fehler der Beobachtung zuzuschreiben ist oder zum Teil auch der unzureichenden Genauigkeit der Rayleighschen Formel, in dem Sinne, daß für die dichteren Anordnungen in der Formel noch ein höheres Glied berücksichtigt werden müßte.

Berechnete und gemessene $u$-Werte für kleine Messingkugeln.

| $\delta$ | $c$ | $u$ berechnet | $u$ gemessen | $\Delta u$ in Proz. | Abweichung in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,0001 | $2{,}00_0$ | 1,96 | 3,6 | 2,0 |
| 0,1000 | 0,0008 | $2{,}00_3$ | 2,01 | 3,0 | 0,5 |
| 0,2000 | 0,0077 | 2,03 | 2,02 | 2,0 | 0,5 |
| 0,300 | 0,0298 | 2,13 | 2,19 | 2,3 | 2,7 |
| 0,400 | 0,0778 | 2,45 | 2,56 | 5,5 | 4,3 |

Berechnete und gemessene $u$-Werte für große Messingkugeln.

| $\delta$ | $c$ | $u$ berechnet | $u$ gemessen | $\Delta u$ in Proz. | Abweichung in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0500 | 0,0001 | $2{,}00_0$ | 1,84 | 9,8 | 8,7 |
| 0,1000 | 0,0008 | $2{,}00_3$ | 1,92 | 6,8 | 4,2 |
| 0,2000 | 0,0077 | 2,03 | 1,96 | 5,6 | 3,6 |
| 0,300 | 0,0298 | 2,13 | 1,99 | 3,0 | 7,0 (?)[1] |
| 0,400 | 0,0778 | 2,45 | 2,39 | 2,5 | 2,5 |

In etwas stärkerem Maße scheint bei den Mischungskugeln der Vergleich der berechneten und der gemessenen $u$-Werte darauf hinzuweisen, daß für engere Anordnungen die Annäherung der von Rayleigh gegebenen Formel noch nicht hinreichend ist. Da hier auch die engeren Anordnungen vom Mischungsverhältnis 0,496 und 0,520 untersucht worden sind, mußte sich hier eine nicht zureichende Annäherung stärker bemerkbar machen. In der folgenden Tabelle sind die berechneten $u$-Werte mit den gemessenen zusammengestellt; auch in der Kurve der $u$-Werte sind neben den gemessenen die berechneten Werte eingetragen. Man sieht, daß die berechneten Werte für engere Anordnungen wesentlich unterhalb der gemessenen Werte liegen. Allerdings sind hier zweifellos sämtliche aus den Messungen gewonnenen Werte etwas zu hoch; dies ist besonders an den Werten für weite Anordnungen zu sehen, wo die Mittelwerte erheblich über 2 liegen, wenn auch die Fehlergrenzen die 2 noch einschließen. Die Ursache hierfür ist in der Beschaffenheit der Halbkugeln zu suchen. Die Halbkugeln waren nicht ganz homogen, sondern hatten eine etwas geschichtete Struktur; dies kann möglicherweise das Feld beeinflussen. Ferner waren die Ränder der Halbkugeln teilweise etwas abgebröckelt, weil die Substanz ziemlich mürbe war; dadurch war die Höhe der Halbkugeln größer als ihr aus Masse und Dichte berechneter Radius, sie übten daher einen stärkeren Einfluß auf das Feld aus als wirkliche Halbkugeln vom berechneten Radius.

Indessen dürfte die Differenz der berechneten und der gemessenen $u$-Werte bei engeren Anordnungen nicht nur darin ihre Ursache haben, daß hier die gemessenen $u$-Werte etwas

1) Wahrscheinlich größerer Messungsfehler, vgl. p. 324.

zu hoch liegen, sondern zum Teil auch darin, daß für engere Anordnungen die Annäherung der Rayleighschen Formel nicht hinreichend ist.

Berechnete und gemessene $u$-Werte für Mischungskugeln.

| $\delta$ | $c$ | $u$ berechnet | $u$ gemessen | $\Delta u$ in Proz. | Abweichung in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0992 | 0,0006 | $2{,}00_9$ | 2,21 | 13 | 9,5 |
| 0,198 | 0,0062 | $2{,}02_8$ | 2,21 | 11 | 8,6 |
| 0,298 | 0,0243 | 2,11 | 2,26 | 15 | 6,6 |
| 0,397 | 0,0631 | 2,35 | 2,74 | 18 | 14,0 |
| 0,496 | 0,1326 | 3,07 | 4,18 | 18 | 27,0 |
| 0,520 | 0,1552 | 3,43 | 5,28 | 20 | 35,0 |

## X. Zusammenfassung.

Es wurde die Dielektrizitätskonstante von verschiedenen genau definierten Mischungen experimentell bestimmt. Die hieraus berechnete Wienersche Formzahl $u$ wurde für Kugeln und Würfel in isotroper Anordnung als Funktion des Mischungsverhältnisses untersucht und dabei eine merkliche Abhängigkeit der Zahl $u$ vom Mischungsverhältnis festgestellt.

Diese Abhängigkeit ist für Würfel eine andere als für Kugeln. Bei Kugeln wurde für große Abstände in Übereinstimmung mit der Lorentz-Lorenzschen Formel innerhalb der Fehlergrenzen der Wert $u = 2$ gefunden. Für dichtere Anordnungen wachsen die Werte für $u$ an.

Mittels einer Formel, die aus der Rayleighschen Theorie abgeleitet war, wurden die $u$-Werte für Kugeln direkt berechnet und mit den aus den Messungen erhaltenen Werten verglichen. Im allgemeinen zeigte sich eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen; nur für ganz enge Anordnungen ist möglicherweise die Annäherung der Rayleighschen Formel noch nicht genügend.

Bei Würfeln ist für weite Anordnungen ein Wert von $u$ größer als 2 außer Frage. Die Abweichungen der hier gefundenen $u$-Werte von 2 übersteigen die Beobachtungsfehler bei weitem. Für dichtere Anordnungen nimmt dann der Wert von $u$ zunächst ab. Bei Messingwürfeln dauert diese Abnahme an und $u$ nähert sich dem Wert 2. Das bei Hartgummiwürfeln bei ganz enger Anordnung gefundene Wiederansteigen beruht wahrscheinlich auf Messungsfehlern.

Durch eine angenäherte theoretische Untersuchung wurde es wahrscheinlich gemacht, daß für immer dichtere Anordnungen sich bei den Würfeln für $u$ der Grenzwert 2 ergibt. Damit würden also bei Berücksichtigung der Fehler die Ergebnisse für die Messingwürfel übereinstimmen und die Ergebnisse für Hartgummiwürfel wenigstens nicht im Widerspruche stehen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Auch an dieser Stelle sei mir gestattet, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Wiener für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Fernerhin möchte ich Hrn. Prof. Dr. H. Scholl für seine wertvollen Ratschläge danken, mit denen er stets mich in meiner Arbeit zu unterstützen bereit war.

(Eingegangen 18. Januar 1918.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

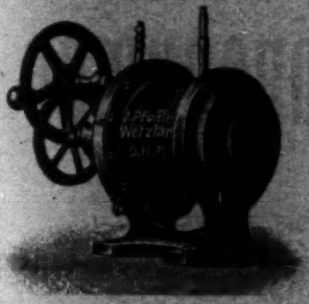
# Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

**Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.**

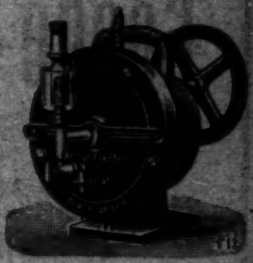
**Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.**

## Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

**System Pfeiffer, D. R. P.**



**System Gaede, D. R. P. angemeldet**

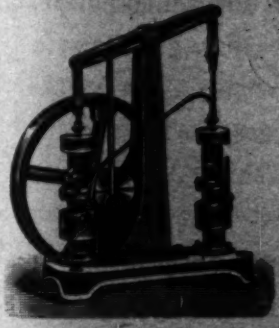


**Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.**

**Neukonstruktionen nach Angabe.**

**Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.**

**Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.**



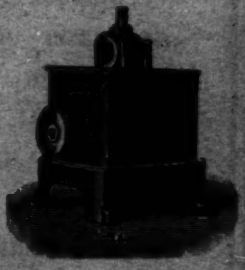
**Alle Arten von Luftpumpen:**

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

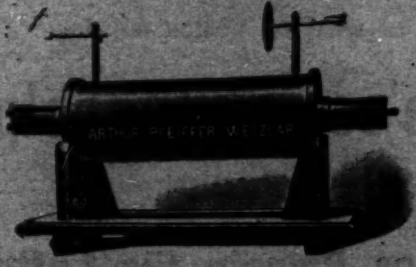
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



**Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge**

Eingetragene Fabrik-Marke



**Induktoren mit Demonstrationsschaltung.**

**Alle Nebenapparate.**

**Listen auf Verlangen!**

# Inhalt.


Seite

1. Max Toepler. Zerreißen von Flüssigkeiten zwischen rollender Kugel und ebener Platte . . . . . 337
2. E. Grüneisen. Die thermische Ausdehnung regulär kristallisierender fester Körper . . . . . 371
3. H. Dember und M. Uibe. Über die scheinbare Gestalt des Himmelsgewölbes . . . . . 387
4. Clemens Schaefer und Martha Schubert. Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit der Herren Vegard und Schjelderup.) . . . . . 397



Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 5.

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 55.

## 1. *Zerreißen von Flüssigkeiten zwischen rollender Kugel und ebener Platte;* von *Max. Toepler.*

Rollt eine Kugel auf einer Ebene, und befindet sich zwischen beiden eine Flüssigkeit, so weicht diese vor dem vorwärtsbewegten Berührungspunkte gerade und schräg nach vorn aus und wird gerade und schräg von hinten nachgesogen. Steigert man die Rollgeschwindigkeit und damit die Geschwindigkeit des Vorwärtswanderns des Berührungspunktes, so *zerreißt schließlich die Flüssigkeit hinter dem Berührungspunkte.* Bewegt man z. B. eine Glaslinse auf einer Glasplatte mit wachsender Amplitude pendelnd hin und her, so kann man das Zerreißen bequem daran erkennen, daß hinter der dunklen Berührungskreisfläche im Systeme der Newtonschen Ringe eine helle gebogene Linie, bei rascherer Bewegung ein heller Halbmond, schließlich bei noch gesteigerter Bewegung ein breiter heller Streifen auftritt. Diese Erscheinung selbst ist altbekannt[1]); Messungen über die Reißrollgeschwindigkeit und andere hierher gehörige Größen sind aber meines Wissens bisher nicht ausgeführt worden. Der Grund hierzu dürfte darin zu suchen sein, daß für die Erscheinung wie für alle Zerreißphänomene völlig bestimmte quantitative Maße nicht anzugeben sind, daß für sie ein gewisser Spielraum besteht. Nachstehende Untersuchung wird jedoch zeigen, daß letzterer unter Innehaltung gewisser Bedingungen doch nur ein fast auffallend kleiner ist, so daß man immerhin recht gut von der Existenz *bestimmter* Zerreißkonstanten sprechen kann.

1) Die Bildung der „Mondchen" ist schon 1890 von meinem Vater in der Vorlesung als „bekannte" Erscheinung gezeigt worden; Abbildungen derselben finden sich an zwei Stellen in der neueren englischen Literatur (Wood, Skinner), ohne daß jedoch auf die Erscheinung quantitativ näher eingegangen wird.

### I. Die Reißrollgeschwindigkeit $V_R$.

*Versuchsanordnung.* — Verschiedene Versuchsanordnungen, aufgebaut auf dem Prinzipe, daß die rollende Linse den Stütz- und Rollpunkt eines *an ihr hängenden* Pendels bildete, wurden als wenig brauchbar befunden. Vor allem erwies sich die Reibung am Auflagepunkte durch die zwischengelagerte Flüssigkeit so stark vermehrt, daß leichte Pendel nur sehr stark gedämpfte Schwingungen ausführen, schwere Pendel deformieren aber die Auflagebedingungen. Es war also nötig, die hin und her pendelnde Bewegung der Linse durch ein mit ihr gekoppeltes, aber nicht an ihr, sondern *getrennt* aufgehängtes, hinreichend schweres Pendel zu erzeugen. Dieses Pendel konnte dann so schwer gewählt werden, daß sich mit ihm andererseits auch noch eine Vorrichtung zur mechanischen Registrierung seiner Bewegungen verbinden ließ.

Die schließlich als brauchbar befundene Versuchsanordnung war folgende:

Das *Rollsystem* (vgl. Fig. 1a und 1b, letztere Figur gibt einen Schnitt mitten durch 1a von vorn nach hinten und enthält den Beleuchtungsstrahlengang und die Ableselupe eingezeichnet). Auf erschütterungsfreier, fester, ebener Unterlage

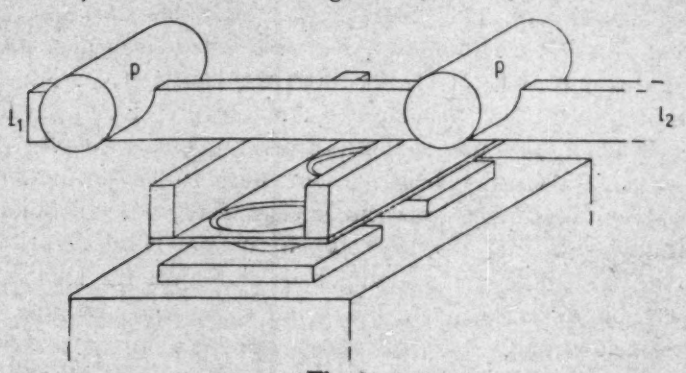



Fig. 1a.

(Gestell einer Drehbank) lagen zwei unterseits geschwärzte, oberseits *eben geschliffene* Glasplatten unverschieblich fest. Auf letzteren lagen die beiden jeweils gleichen[1]), je plankonvexen Linsen, und zwar mit der gekrümmten Seite

1) Z. B mit den Krümmungsradien 11,08 cm und 11,02 cm oder mit 27,31 cm und 27,47 cm usw.; auf größere Gleichheit kommt es hier natürlich nicht an.

(Radius $\varrho$) nach unten, der planen nach oben. Auf die Linsen war ein Rahmen aus 8 mm starkem Aluminiumbleche, versehen mit zwei, den Durchblick von oben auf die Linsen ermöglichenden kreisförmigen Ausschnitten von je 4 cm lichter Weite, mit Asphaltlack aufgeklebt. Dieser Rahmen war oberseits mit zwei von vorn nach hinten laufenden Holzleisten fest verschraubt. Querüber auf letzteren lag die Holzleiste $l_1 l_2$. Mit Einschnitt zum Aufsetzen auf $l_1 l_2$ versehene, leicht verschiebliche Gewichte $pp$ (Bleireiter von je 530 g) ließen die Belastung der Berührungsstellen zwischen den Linsen und den Glasplatten wenn erwünscht vermehren. Die einzelnen Systemteile waren möglichst symmetrisch aufgebaut.

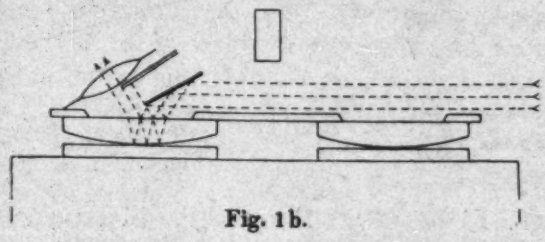


Fig. 1b.

*Beobachtung und Beleuchtung.* — Eine 5,0fach vergrößernde Lupe (vgl. Fig. 1b links) gestattete die Beobachtung der Vorgänge um den Auflagepunkt der vorderen Glaslinse auf der zugehörigen ebenen Glasplatte. Die Beleuchtung erfolgte wie skizziert; als Lichtquelle diente ein Auerlicht. Schöne, klare Bilder der Umgebung des Auflagepunktes erhält man, wenn Spiegel und Blende (wie in Fig. 1b angedeutet) so aufgestellt sind, daß das von der ebenen Linsen*oberfläche* reflektierte Licht ausgeschaltet ist. Lupe und Spiegel bewegten sich mit dem Rollsystem hin und her, was aber bei der Kleinheit der Bewegung nicht störte.

*Der Bewegungsmechanismus* (Fig. 2 zeigt diesen schematisch). — Die Holzstange $l_1 l_2$ hing bei $l_2$ mittels eines 5 cm langen Kettchens an dem einen hölzernen Seitenarme eines schweren Pendels. Dieses bestand aus einer 95 cm langen T-förmigen Eisenschiene, auf welche unten zwei massive Bleizylinder von je 7,5 cm Durchmesser und je 3685 g Gewicht aufgeschoben waren. Ein drittes und viertes ebensolches Gewicht konnte, wenn erwünscht, auf die Eisenstange von oben aufgeschoben werden. Durch Aufstecken und Verschieben der letztgenannten Gewichte ließ sich die Schwingungsdauer innerhalb weiter Grenzen nach Wunsch leicht verändern. Das

Pendel ruhte mittels Stahlschneide auf Stahlplättchen. Der zweite Seitenarm des Pendels trug einen sehr weichen Bleistift, der auf rauhem Papiere die Schwingungen registrieren

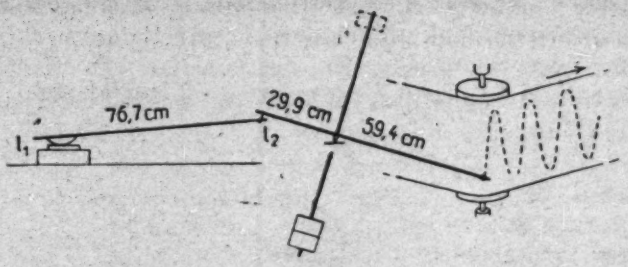



Fig. 2.

ließ. Ein einfaches Ein- und Ausrücken eines Zugmechanismus ließ den Papierstreifen zu gewünschter Zeit in Bewegung setzen (mit $^1/_2$ cm/sec Geschw.) oder stillstellen. Die Übertragung der Bewegung durch die Kette bei $l_2$ ermöglichte es, die Teile links und rechts von $l_2$ im Winkel zueinander zu stellen. Bei Ausführung der Versuche standen diese Systemteile nicht wie in der Skizze (Fig. 2) in einer Ebene, sondern senkrecht zueinander (d. h. $l_1\, l_2$ stand senkrecht zum Pendelseitenarm).

Infolge der großen trägen Masse des Pendels war die *Dämpfung* trotz Reibung im Rollsystem und am Schreibstifte gering; bei der Schwingungsdauer $T$ von 1,866 Sek. betrug z. B. das Verhältnis zweier einander folgenden gleichsinnigen Schwingungsamplituden je nach der benutzten Linse 0,961—0,954.

Die Messungen der Reißrollgeschwindigkeit $V_R$ erfolgten zum Teil derart, daß der Pendelschwingung eine so große Amplitude gegeben wurde, daß $V_R$ etwas überschritten war; wenn dann bei der durch Dämpfung verringerten Schwingungsgeschwindigkeit zum ersten Male kein „Mondchen" auftrat, wurde das Registrierband sofort angehalten und auf ihm später das Mittel der beiden letzten Amplituden festgestellt. So erhält man die Reißamplitude $A$. Zum Teil wurde aber bei den Bestimmungen der Werte der Tabellen so verfahren, daß durch leichten Anstoß die Amplitude immer wiederholt *soeben* über den Zerreißwert getrieben und dann wieder unter ihn sinken gelassen wurde, so daß etwa zwei bis

drei Schwingungen Mondchen zeigten und dann zwei bis drei nicht, und so weiter in mindestens fünfmaligem Wechsel. Der Mittelwert aller Amplituden gibt hier den Zerreißwert.

Dieser registrierten Reißrollamplitude $A$ entspricht dann die wahre Reißrollamplitude $a$ des Auflagepunktes. Es ist:

$$a = A \cdot \varrho \cdot \frac{29{,}90}{59{,}40 \cdot 76{,}65} = A \cdot \varrho \cdot 0{,}006566 \text{ cm}$$

und die Reißrollgeschwindigkeit

$$V_R = \frac{2\pi}{T} \cdot a = \frac{A \cdot \varrho}{T} \cdot 0{,}04125 \text{ cm/sec.}$$

Im nachstehenden bezeichnet:

$\vartheta$ die Zimmertemperatur in Celsiusgraden;
$b$ den Barometerstand in Zentimeter Quecksilber;
$P$ die gesamte Belastung jeder der beiden Berührungspunkte zwischen Linse und Platte in Grammen;
$\varrho$ den Krümmungsradius der Linse in Zentimetern;
$T$ die ganze Schwingungszeit des Systems in Sekunden;
$A$ die registrierte Reiß-Schwingungsamplitude in Zentimetern;
$a$ die Reiß-Schwingungsamplitude des Berührungspunktes zwischen Linse und Platte in Zentimetern.
$V_R$ die Reißrollgeschwindigkeit in cm/sec.

Messungen: A. *Einfluß von Staub u. dgl.* — Starke Unreinlichkeit der Glasoberflächen ist schon beim Ruhen an Unregelmäßigkeiten der Newtonschen Ringe zu erkennen. Ein ungleich schärferes Erkennungszeichen ist ein eigentümliches „*Zucken*" des Ringsystems beim Rollen. Dies entsteht dadurch, daß die Ringe beim Rollen über Unreinlichkeiten ihre Größe ändern; schon kleine Änderungen sind auffällig sichtbar. Dies Erkennungsmittel wirkt natürlich um so schärfer, je geringer die Belastung der Berührungsstelle ist. Bei den nachstehenden Messungen diente ein *Fehlen* des Zuckens beim Rollen ohne Belastungsgewichte $p\,p$ als notwendige und hinreichende Voraussetzung für genügende Reinheit von *Staub* u. dgl.

Nächst Verschmutzung hatte auch schon geringe *Befettung* der Oberflächen den stärksten Einfluß, wenn er auch bei weitem nicht so groß ist, als man vorauszusetzen geneigt wäre. Schwache *gleichmäßige* Befettung macht sich leider weder durch Zucken noch durch unregelmäßige Mondchengestalt oder Unregelmäßigkeiten der Bildung der Newtonschen Ringe kenntlich. Um hiervon frei zu sein, wurde beim

Putzen erst reiner Alkohol, dann destilliertes, fettfreies Wasser benutzt und schließlich mit einem ausgekochten Lederlappen geputzt.

*Stark verschmutzte Oberflächen geben sehr kleine Zerreißgeschwindigkeiten.*

B. *Der Zerreißverzug.* — Mit wachsender Reinheit wachsen die Werte der Reißrollgeschwindigkeiten. Man erreicht aber nicht, wie zunächst erwartet wurde, das Auftreten immer bestimmterer, d. h. in immer engere Grenzen eingeschlossener Werte. Das Verhalten bei *gereinigten* Oberflächen wird am besten durch zwei Beispiele klargelegt.

Es ergaben sich mit Linse $\varrho = 11{,}08$ cm und der Schwingungsdauer $T = 1{,}365$ sec folgende Werte.

Beispiel 1: Leitungswasser (filtrirt).

Belastung $P = 678$ g. Werte für $2A$ nacheinander gleich 10,55; 11,20; 11,10; 11,15; 11,55; 11,40; 12,15; 11,20; 11,75 cm — Mittel 11,34 cm.

Alles bleibt völlig unberührt $17^3/_4$ Stunden stehen (mit ungeänderter Belastung); hierbei haben sich durch das Stehen viele Luftblasen aus dem Leitungswasser abgesetzt. Nach $17^3/_4$ Stunden wurden die Messungen fortgesetzt.

Belastung 148 g; beobachtet $2A = 10{,}55$; 10,90 cm.

Belastung wieder 678 g, weiter $2A = 10{,}55$; 10,80; 11,85; 11,05, 11,00; 11,25 cm — Mittel 11,08 cm.

Beispiel 2: Mehrmals destilliertes Wasser. Belastung 678 g, $2A = 7{,}45$; 7,20; 7,85 cm.

Linse 5 cm hoch von Platte abgehoben und wieder aufgesetzt.

Belastung 678 g. $2A = 10{,}60$; 10,95; 10,45 cm.

Linse wieder kurzdauernd wie vorher 5 cm hoch abgehoben.

Belastung 148 g. $2A = 8{,}45$; 8,15; 8,25 cm.

Linse nochmals kurzdauernd 5 cm hoch abgehoben.

Belastung 678 g. $2A = 8{,}15$; 7,70; 7,60 cm.

Alles unberührt 72 Stunden stehen gelassen; Wassertropfen trocknet zusammen bis auf einen Durchmesser von 1,8 cm, d. h. wenig über den Schwingungsdurchmesser $2A$.

Belastung 148 g. $2A = 8{,}10$; 7,80 cm.

Belastung 678 g. $2A = 7{,}10$; 8,40; 8,20 cm.

Man sieht und zahlreiche weitere Versuche ergaben das Gleiche: Eine bestimmte Füllung ohne Abheben der Linse von ihrem Berührungspunkte gibt nahe konstante Zerreiß-

geschwindigkeiten, unabhängig von der Belastung, unabhängig von Zwischenzeiten ruhigen Stehenlassens. Dagegen erhält man im allgemeinen nach jeder Neufüllung, ja schon, wie Beispiel 2 zeigt, nach Aufheben der Linse und Wiedereinsetzen ins gleiche Wasser *neue*, unter sich aber wieder *gleiche* Werte. Diese *jeweilige Konstanz* der Überwerte von $2A$ tritt voll erst durch Vergleich mit dem *ohne* Verzug geltenden (vgl. Tab. I) Werte $2A = 6{,}5$ cm hervor.

Das gleiche Verhalten ließ sich dann auch bei allen übrigen Flüssigkeiten beobachten, nur bei weitem nicht in dem Wertumfange wie gerade beim *Wasser*; bei letzterem ergaben sich (mit $\varrho = 11{,}08$ cm und $T = 1{,}365$ sec) als kleinste Werte für $2A$ ca. 6 cm; die größten beobachteten Werte*folgen* erreichten mehrmals den Betrag von 19,6 cm.

C. *Einfluß des Gasgehaltes der Flüssigkeiten und gelöster Salze.* — Gießt man frisches, schäumendes Selterwasser auf die Glasplatte und legt sofort die Linse auf, so sind überall zunächst zahlreiche Gasblasen (Kohlensäure) vorhanden. Läßt man nun, mit kleinen Amplituden anfangend, die Linse hin und her schwingen, so werden die auch um die Auflagestelle herum zunächst vorhandenen Gasblasen aus deren Nähe verdrängt, es findet eine Art „*Selbstreinigung*" der Umgebung der Auflagestelle statt. Nur solange Gasblasen unmittelbar am Bildungsorte der Mondchen vorhanden sind, erscheint die Zerreißgeschwindigkeit herabgesetzt; mit zunehmender Selbstreinigung werden aber bald konstante Werte erreicht.

| Beispiel Nr. | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|
| $\vartheta$ °C | 17,8 | 18,7 | 17,9 | 17,9 |
| $b$ cm | 74,1 | 73,1 | 74,8 | 74,8 |
| $P$ g | 678 | 678 | 678 | 678 |
| $\varrho$ cm | 11,08 | 11,08 | 11,08 | 11,08 |
| $T$ sec | 1,366 | 1,366 | 1,366 | 1,366 |
| $2A$ nach 1. Schwingung | — | 0,5 | — | — |
| „ „ 5. „ | — | 6,3 | 2,6 | 5,4 |
| „ „ 10. „ | 6,9 | 7,2 | — | 7,6 |
| „ „ 20. „ | 10,7 | 12,7 | — | 9,3 |
| „ „ 30. „ | 10,1 | 16,5 | — | 9,8 |
| „ „ 40. „ | 11,1 | 16,4 | — | 9,5 |
| „ „ 50. „ | 10,8 | 16,2 | 11,1 | — |
| — | — | — | — | — |
| „ „ 95. „ | — | — | 10,3 | — |
| „ „ 100. „ | — | 14,5 | 12,2 | — |

Mit großem $\varrho$ und großem $T$ ist die Selbstreinigung besonders gut zu beobachten.

Beispiel 7: $\vartheta = 19{,}2^0$ $b = 75{,}1$ cm $P = 685$ gr.
$\varrho = 94{,}9$ cm $T = 2{,}752$ sec.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | Schwingung | $2A$ | $= 1{,}1$ cm |
| 15. | „ | „ | $= 1{,}25$ „ |
| 40. | „ | „ | $= 1{,}40$ „ |
| 75. | „ | „ | $= 1{,}65$ „ |
| 80 | „ | „ | $= 1{,}64$ „ |

Nach der 80. Schwingung wurde alles 7 Stunden lang unberührt stehen gelassen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 82. | Schwingung | $2 . A$ | $= 1{,}61$ cm |
| 90. | „ | „ | $= 1{,}61$ „ |

Abgesehen von dem Anstiege der Zerreißwerte beim Beginne, ließ sich ein Unterschied im Verhalten des Selterwassers gegenüber destilliertem gasarmem Wasser nicht feststellen. Auch Brambacher Quellwasser verhielt sich nicht anders. Bemerkenswert ist, daß auch bei gashaltigen Wässern leicht starke *Über*werte auftreten (vgl. Beispiel 4).

*Der Gasgehalt in den Flüssigkeiten hebt das Eintreten von Zerreißverzug nicht auf und gibt keine merkliche Änderung der Zerreißfestigkeit (Reißrollgeschwindigkeit)*; nur die schon ausgeschiedenen Gasblasen stören etwas, wenn sie dem Reißorte *sehr* nahe liegen. Hieraus dürfte wohl auch mit Sicherheit zu folgern sein, daß auch Luftdruckänderungen im Beobachtungsraume keinen wesentlichen Einfluß haben werden.

Ebensowenig sind *geringe* Mengen gelöster Salze oder Säuren von Einfluß auf die Werte der Zerreißfestigkeit. Starker Zerreißverzug war auch an konzentrierten Salzlösungen oft zu erhalten.

D. *Kennzeichen und Beseitigung der Überwerte (Reißverzuges)*. — Es galt, daß *nicht jede einzelne* Zerreißung ihren besonderen Zerreißverzug besitzt, sondern daß *jede Füllung unter Beibehaltung der Flüssigkeitssubstanz nahe der Berührungsstelle* andauernd nahe den *gleichen* Zerreißverzug zeigt, so oft man auch zerreißt, wie lange Pausen man macht und wie hoch auch der Verzug ist. Eine *konstante* Reihe von Zerreißwerten kann also doch stark übergroß sein! Als recht sicheres *Erkennungsmittel*, ob die Geschwindigkeit, bei der das Zerreißen eintrat, nahe der unteren möglichen Grenze lag oder nicht, d. h. ohne oder mit Verzug erfolgte, fand sich

folgendes: Ist das beim Überschreiten der jeweiligen Reißrollgeschwindigkeit auftretende Reißmondchen nur eine ganz *schmale* Sichel, wie der Mond kurz vor oder nach Neumond (vgl. Fig. 3 *a a*), so war *kein* Zerreißverzug vorhanden; —

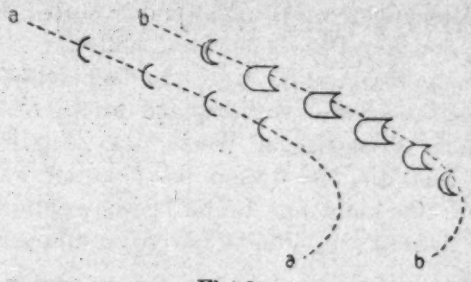



Fig. 3.

wird dagegen das beim Überschreiten der Reißrollgeschwindigkeit auftretende Mondchen sogleich *breitgezogen* (wie in Skizze Fig. 3 *b b*), so bestand Zerreißverzug, und zwar im allgemeinen um so größerer, je breiter das entstehende Mondchen ist. Je kleiner die Zerreißamplitude, um so feiner die Mondsichel; schließlich ist diese haarfein, ja zerfällt in eine sichelförmig gekrümmte Reihe einzelner Punkte. Diese hierdurch *physikalisch recht wohl definierten kleinsten Werte für Zerreißen sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.* Da, wie gezeigt, schon jedes einfache, jederzeit leicht, sogar während des Schwingens, ausführbare Ausheben der Berührungsstelle (auch schon um 0,1—0,2 cm) ohne Neufüllung neue Flüssigkeit *an der Berührungsstelle* und damit neue Verzugswerte gibt, so lassen sich in kurzer Zeit zahlreiche Zerreißamplituden durchprobieren, bis man gelegentlich auf die gesuchten kleinsten Zerreißwerte stößt. Nur bei Wasser oder bei gar zu weitgehender Reinlichkeit war manchmal eine vollständige Neufüllung nötig.

Ein Mittel, den Zerreißverzug stets *aufzuheben*, besteht darin, daß man im Augenblicke des Durchschwingens durch die Ruhelage dem System (der Unterlage oder wirksamer noch dem Holzhebel $l_1 l_2$) einen kurzdauernden scharfen Schlag mit einem harten Gegenstande versetzt, oder auch andauernd klopft. Erfolgt das Klopfen in harten, hinreichend *starken* Stößen, so erscheint die Reißamplitude beliebig herabgedrückt, ja man kann natürlich durch genügend starkes scharfes Klopfen

schließlich auch bei sonst *ruhender* Linse Reißmonde als Folge der stoßweisen Erschütterung beobachten. Da die Stärke des Klopfens dem subjektiven Ermessen überlassen bleiben muß, so wurde dieses Mittel zur Aufhebung des Reißverzuges bei meinen Messungen *nicht* angewendet (außer bei Tab. XX und XXI in den daselbst bemerkten Fällen).

E. *Messungsergebnisse für $V_R$.* — In nachstehenden Tabellen sind die gemessenen, wie vorangehend angegeben, definierten kleinsten (fast) verzugsfreien Werte der Zerreißschwingungsweiten $2A$ und die aus diesen berechneten wahren Amplituden $a$ sowie die kleinsten Reißrollgeschwindigkeiten $V_R$ für eine größere Anzahl von Flüssigkeiten zusammengestellt:

| $\vartheta$ ° C | $b$ cm Hg | $P$ g | $\varrho$ cm | $T$ sec | $2A$ cm | Überwerte von $2A$ in cm | $a$ cm | $V_R$ cm/sec |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **Tabelle I.** | | | | |
| | | | | Destilliertes Wasser. | | | | |
| 19,6 | 75,1 | 148 | 11,08 | 2,752 | 13,75 | | 0,50 | 1,14 |
| 19,6 | 75,1 | 678 | 11,08 | 2,752 | 12,23 | | 0,45 | 1,02 |
| 19,7 | 75,1 | 678 | 11,08 | 1,99 | 9,97 | | 0,36 | 1,15 |
| 19,7 | 75,1 | 148 | 11,08 | 1,364 | 6,70 | | 0,24 | 1,12 |
| 19,7 | 75,1 | 678 | 11,08 | 1,366 | 6,42 | bis 19,5 | 0,24 | 1,124 |
| 18,2 | 76,2 | 690 | 27,31 | 1,99 | 3,78 | | 0,34 | 1,07 |
| 18,2 | 76,2 | 690 | 27,31 | 1,366 | 2,69 | bis 4,8 | 0,24 | 1,109 |
| 18,3 | 75,2 | 685 | 94,9 | 2,752 | 1,62 | | 0,50 | 1,15 |
| 18,3 | 75,2 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,82 | | 0,26 | 1,16 |
| 19,0 | 75,5 | | | | | | | 1,103 |
| | | | | **Tabelle II.** | | | | |
| | | | | Gehauchtes Wasser. | | | | |
| 17,7 | 74,8 | 678 | 11,08 | 1,366 | — | 11 bis 18,6 | — | — |
| 18,3 | 75,2 | 685 | 94,9 | 2,752 | 1,52 | | 0,48 | 1,08 |
| 18,3 | 75,2 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,84 | bis 1,2 | 0,26 | 1,20 |
| | | | | **Tabelle III.** | | | | |
| | | | | Selterswasser (Dr. Struve). | | | | |
| 19,6 | 75,1 | 685 | 11,08 | 1,366 | — | 8 bis 16,5 | — | — |
| 19,6 | 75,1 | 685 | 94,9 | 2,752 | 1,61 | | 0,50 | 1,15 |
| | | | | **Tabelle IV.** | | | | |
| | | | | Brambacher Mineralwasser (filtriert). | | | | |
| 19,4 | 75,7 | 678 | 11,08 | 1,366 | 6,22 | | 0,23 | 1,04 |
| | | | | **Tabelle V.** | | | | |
| | | | | Kochsalzlösung in Wasser, konzentriert (spez. Gew. 1,198 bei 18,7°). | | | | |
| 20,5 | 73,0 | 678 | 11,08 | 1,366 | 1,17 | | 0,043 | 0,196 |

| $\vartheta$ °C | $b$ cm Hg | $P$ g | $\varrho$ cm | $T$ sec | $2A$ cm | Überwerte von $2A$ in cm | $a$ cm | $V_R$ cm/sec |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **Tabelle VI.** | | | | |
| | | | | **Aceton.** | | | | |
| 19,8 | 72,8 | 148 | 11,08 | 1,364 | 12,3 | bis 16,0 | 0,45 | 2,06 |
| 19,8 | 72,8 | 678 | 11,08 | 1,366 | 11,6 | bis 14,6 | 0,42 | 1,94 |
| 21,8 | 75,1 | 690 | 27,31 | 2,752 | 8,51 | | 0,77 | 1,74 |
| 20,0 | 72,8 | 690 | 27,31 | 1,366 | 4,40 | bis 6,3 | 0,40 | 1,82 |
| 17,6 | 74,2 | 685 | 94,9 | 1,366 | 1,23 | | 0,39 | 1,69 |
| 19,8 | 73,5 | | | | | | | 1,849 |
| | | | | **Tabelle VII.** | | | | |
| | | | | **Äthylalkohol.** | | | | |
| 19,7 | 75,1 | 678 | 11,08 | 2,752 | 4,49 | | 0,165 | 0,373 |
| 19,7 | 75,1 | 148 | 11,08 | 2,752 | 3,87 | | 0,140 | 0,321 |
| 19,7 | 75,1 | 148 | 11,08 | 1,364 | 2,88 | | 0,105 | 0,481 |
| 19,7 | 75,1 | 678 | 11,08 | 1,366 | 2,30 | | 0,085 | 0,385 |
| 19,8 | 73,1 | 160 | 27,31 | 1,364 | 0,95 | bis 2,1 | 0,085 | 0,391 |
| 20,2 | 72,8 | 155 | 94,9 | 1,364 | 0,34 | | 0,0105 | 0,487 |
| 20,2 | 72,8 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,32 | | 0,0100 | 0,459 |
| 19,9 | 74,2 | | | | | | | 0,414 |
| | | | | **Tabelle VIII.** | | | | |
| | | | | **Äthyläther.** | | | | |
| 20,6 | 73,0 | 678 | 11,08 | 1,366 | 13,5 | bis 18,0 | 0,49 | 2,26 |
| 19,8 | 75,1 | 678 | 11,08 | 1,366 | 13,0 | | 0,47 | 2,17 |
| 19,8 | 75,1 | 148 | 11,08 | 1,364 | 12,8 | bis 17,5 | 0,47 | 2,14 |
| 19,6 | 73,9 | 690 | 27,31 | 1,366 | 5,21 | bis 6,5 | 0,47 | 2,15 |
| 19,9 | 74,0 | 685 | 94,9 | 1,366 | 1,43 | bis 1,9 | 0,45 | 2,00 |
| 19,9 | 74,2 | | | | | | | 2,145 |
| | | | | **Tabelle IX.** | | | | |
| | | | | **Ameisensäure.** | | | | |
| 18,3 | 74,9 | 678 | 11,08 | 2,752 | 4,64 | | 0,17 | 0,385 |
| 18,3 | 74,9 | 678 | 11,08 | 1,366 | 2,45 | | 0,09 | 0,410 |
| 18,3 | 74,9 | 690 | 27,31 | 2,752 | 1,80 | | 0,17 | 0,368 |
| 18,3 | 74,9 | | | | | | | 0,388 |
| | | | | **Tabelle X.** | | | | |
| | | | | **Amylacetat** | | | | |
| 22,0 | 74,4 | 678 | 11,08 | 2,752 | 9,06 | | 0,33 | 0,752 |
| 22,0 | 74,4 | 148 | 11,08 | 2,752 | 8,50 | | 0,31 | 0,708 |
| 22,0 | 74,4 | 678 | 11,08 | 1,99 | 6,12 | | 0,26 | 0,712 |
| 22,0 | 74,4 | 678 | 11,08 | 1,366 | 4,22 | | 0,16 | 0,706 |
| 21,8 | 74,4 | 690 | 27,31 | 2,752 | 3,67 | | 0,33 | 0,751 |
| 21,8 | 74,4 | 690 | 27,31 | 1,99 | 2,80 | | 0,25 | 0.822 |
| 21,8 | 74,4 | 690 | 27,31 | 1,366 | 1,92 | | 0,17 | 0,792 |
| 22,0 | 74,4 | 155 | 94,9 | 1,99 | 0,76 | | 0,24 | 0,745 |
| 22,0 | 74,4 | 685 | 94,9 | 1,99 | 0,77 | | 0,24 | 0,760 |
| 22,0 | 74,4 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,50 | | 0,16 | 0,717 |
| 21,9 | 74,4 | | | | | | | 0,746 |

| $\vartheta$ °C | $b$ cm Hg | $P$ g | $\varrho$ cm | $T$ sec | $2A$ cm | Überwerte von $2A$ in cm | $a$ cm | $V_B$ cm/sec |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | **Tabelle XI.** | | | | |
| | | | | **Amylalkohol (inaktiv)** | | | | |
| 20,0 | 75,0 | 678 | 11,08 | 2,752 | 2,12 | | 0,077 | 0,176 |
| 20,0 | 75,0 | 678 | 11,08 | 1,366 | 0,93 | | 0,034 | 0,152 |
| 20,0 | 75,0 | 690 | 27,31 | 2,752 | 0,93 | | 0,084 | 0,190 |
| 20,0 | 75,0 | 690 | 27,31 | 1,366 | 0,48 | | 0,043 | 0,198 |
| 20,0 | 75,0 | 685 | 94,9 | 2,752 | 0,23 | | 0,072 | 0,164 |
| 20,0 | 75,0 | | | | | | | 0,176 |
| | | | | **Tabelle XII.** | | | | |
| | | | | **Benzol.** | | | | |
| 17,3 | 75,0 | 678 | 11,08 | 2,752 | 16,2 | | 0,59 | 1,35 |
| 17,3 | 75,0 | 678 | 11,08 | 1,366 | 8,46 | | 0,31 | 1,42 |
| 18,5 | 76,2 | 690 | 27,31 | 1,99 | 4,90 | | 0,44 | 1,39 |
| 18,4 | 76,2 | 690 | 27,31 | 1,366 | 3,16 | | 0,29 | 1,30 |
| 17,6 | 74,2 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,93 | | 0,29 | 1,34 |
| 17,8 | 75,3 | | | | | | | 1,357 |
| | | | | **Tabelle XIII.** | | | | |
| | | | | **Chloroform.** | | | | |
| 18,8 | 74,5 | 678 | 11,08 | 2,752 | 12,7 | bis 19,0 | 0,46 | 1,05 |
| 18,8 | 74,5 | 678 | 11,08 | 1,99 | 9,29 | | 0,34 | 1,07 |
| 18,8 | 74,5 | 678 | 11,08 | 1,366 | 6,87 | bis 12,5 | 0,25 | 1,15 |
| 18,8 | 74,5 | 690 | 27,31 | 2,752 | 6,18 | bis 8,0 | 0,55 | 1,26 |
| 18,8 | 74,5 | 690 | 27,31 | 1,366 | 3,45 | | 0,31 | 1,42 |
| 18,8 | 74,5 | | | | | | | 1,190 |
| | | | | **Tabelle XIV.** | | | | |
| | | | | **Essigsäure.** | | | | |
| 19,3 | 74,0 | 678 | 11,08 | 2,752 | 3,68 | | 0,135 | 0,306 |
| 19,3 | 74,0 | 678 | 11,08 | 1,366 | 1,97 | | 0,070 | 0,320 |
| 20,4 | 73,9 | 690 | 27,31 | 2,752 | 1,82 | | 0,115 | 0,372 |
| 20,5 | 73,9 | 690 | 27,31 | 1,366 | 0,94 | | 0,135 | 0,388 |
| 19,3 | 74,0 | 685 | 94,9 | 2,752 | 0,47 | | 0,145 | 0,334 |
| 19,3 | 74,0 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,24 | | 0,075 | 0,344 |
| 19,8 | 74,0 | | | | | | | 0,346 |
| | | | | **Tabelle XV.** | | | | |
| | | | | **Glyzerin.** | | | | |
| 23,0 | 74,5 | 678 | 11,08 | 3,23 | 0,24 | | 0,0087 | 0,0170 |
| | | | | **Tabelle XVI.** | | | | |
| | | | | **Methylalkohol.** | | | | |
| 18,6 | 75,0 | 678 | 11,08 | 2,752 | 11,3 | | 0,410 | 0,940 |
| 18,5 | 75,0 | 678 | 11,08 | 1,366 | 5,87 | | 0,215 | 0,982 |
| 18,5 | 75,0 | 690 | 27,31 | 2,752 | 4,57 | | 0,410 | 0,936 |
| 18,5 | 75,0 | 690 | 27,31 | 1,366 | 2,25 | | 0,200 | 0,926 |
| 18,6 | 75,0 | 685 | 94,9 | 2,752 | 1,34 | | 0,405 | 0,931 |
| 18,6 | 75,0 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,70 | | 0,218 | 1,00 |
| 18,5 | 75,0 | | | | | | | 0,953 |

| $\vartheta$ °C | $b$ cm Hg | $P$ g | $\varrho$ cm | $T$ sec | 2 A cm | Überwerte von 2 A in cm | $a$ cm | $V_R$ cm/sec |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tabelle XVII.** | | | | | | | | |
| **Methylacetat.** | | | | | | | | |
| 18,2 | 74,9 | 678 | 11,08 | 2,752 | 14,92 | | 0,545 | 1,24 |
| 18,2 | 74,9 | 678 | 11,08 | 1,366 | 8,08 | | 0,295 | 1,35 |
| 18,2 | 74,9 | 690 | 27,31 | 2,752 | 5,55 | | 0,500 | 1,14 |
| 18,2 | 74,9 | 690 | 27,31 | 1,366 | 2,96 | | 0,265 | 1,22 |
| 18,3 | 74,9 | 685 | 94,9 | 2,752 | 1,51 | | 0,470 | 1,07 |
| 18,3 | 74,9 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,97 | | 0,300 | 1,39 |
| 18,2 | 74,9 | | | | | | | 1,236 |
| **Tabelle XVIII.** | | | | | | | | |
| **Schwefelkohlenstoff.** | | | | | | | | |
| 19,3 | 74,0 | 678 | 11,08 | 1,366 | 15,4 | bis 18,2 | 0,56 | 2,58 |
| 19,3 | 73,8 | 690 | 11,08 | 2,752 | 12,8 | bis 16,0 | 1,15 | 2,62 |
| 19,3 | 74,0 | 690 | 27,31 | 1,366 | 6,15 | bis 10,3 | 0,55 | 2,54 |
| 19,3 | 73,8 | 685 | 94,9 | 1,366 | 1,84 | bis 2,9 | 0,57 | 2,64 |
| 19,3 | 73,9 | | | | | | | 2,593 |
| **Tabelle XIX.** | | | | | | | | |
| **Toluol.** | | | | | | | | |
| 18,3 | 73,6 | 678 | 11,08 | 1,366 | 8,51 | bis 10,7 | 0,310 | 1,42 |
| 18,6 | 76,2 | 690 | 27,31 | 2,752 | 6,72 | | 0,605 | 1,38 |
| 18,6 | 76,2 | 690 | 27,31 | 1,99 | 5,42 | | 0,485 | 1,53 |
| 18,6 | 76,2 | 690 | 27,31 | 1,366 | 3,57 | | 0,320 | 1,47 |
| 18,3 | 73,6 | 685 | 94,9 | 1,366 | 0,92 | | 0,325 | 1,49 |
| 18,5 | 75,2 | | | | | | | 1,459 |

Im einzelnen wäre hierzu noch zu bemerken:

Zu I (destilliertes Wasser): zweimal sorgfältig destilliert; es war zum Teil sehr schwierig, die kleinsten Zerreißwerte festzustellen, da Wasser mehr wie alle anderen untersuchten Flüssigkeiten zu Zerreiß*verzug* neigt. Die beiden stark gedruckten Werte sind besonders sicher und im Mittelwerte mit vierfachem Gewichte berücksichtigt.

Zu II (gehauchtes Wasser): d. h. Wasser, das sich durch Behauchen an der Linse niedergeschlagen hatte, also sozusagen bei 37° destilliertes Wasser.[1])

Zu VII (Äthylalkohol): gab besonders leicht und scharf zu beobachtende kleinste Zerreißwerte.

1) Es sei hier hervorgehoben, daß die zur Bestimmung der Zerreißkonstanten erforderliche Substanzmenge nur *sehr klein* ist, nur einige Kubikmillimeter beträgt.

Zu X (Amylacetat): Messungsergebnisse aus unbekannten Gründen sehr schwankend, gab oft viel zu *kleine* Zerreißwerte.

Zu XII (Benzol): Beobachtung und Messung ist dadurch recht erschwert, daß Benzol und Glas nahe gleiche Brechungsexponenten besitzen, die Newtonschen Ringe und der Auflagefleck also schwer zu sehen sind.

Zu XIV (Essigsäure): rauchend, sehr schwankende Werte.

Zu XV (Glyzerin):[1]) unsicherer Wert.

Zu XVIII (Schwefelkohlenstoff): Dieser gibt besonders leicht Zerreißverzug, also zu große Werte; andererseits erhält man umgekehrt nach längerem Schwingen durch eine Art Selbstverschmutzung zu *kleine* Zerreißwerte; es setzt sich nämlich längs der Bahn der Berührungsstelle bei längerem Schwingen etwas Pulverartiges (wohl Schwefel) ab!

Ein allgemeiner Überblick zeigt: *Für jede Substanz ist die Reißrollgeschwindigkeit $V_R$ eine wohl zu messende Größe; sie ist unabhängig von der Belastung des Berührungspunktes, unabhängig von der Linsenkrümmung und unabhängig von der Schwingungsdauer.*

Für kleine Reißamplituden, wie sie bei dickflüssigen Substanzen (Glyzerin u. dgl.) sich ergeben, wird die benutzte Versuchsanordnung wegen ihrer mehrfachen Hebelübersetzung ungenau. Hier war es zweckmäßiger, die Amplituden *direkt* durch Kathetometermikroskop mit Glasspiegel (wie bei der gewöhnlichen Anordnung zur Ausmessung Newtonscher Ringe) zu bestimmen. Es wurde hierzu das Fadenkreuz auf den ersten dunklen Newtonschen Ring, und zwar wiederholt abwechselnd einmal in seiner Ruhelage, dann auf seiner Umkehrstelle beim Erreichen der Reißamplitude eingestellt. In den Tabb. XX für Linse mit $\varrho = 27{,}31$ cm und XXI für Linse mit $\varrho = 94{,}9$ cm bedeutet $a_{min}$ die Amplitude, bei der soeben selten einmal ein Zerreißmond sichtbar wurde, und $a_{max}$ diejenige Amplitude, bei welcher nur selten einmal ein Mond fehlte. $O_R$ bedeutet den Ort des Zerreißens, bezogen auf den

1) Das benutzte Glyzerin hatte bei 15° C eine Dichte von 1,2256. Hieraus folgt, nach C. Brodmann, Wied. Ann. 48. p. 200. 1893, daß dasselbe 84,4proz. war. Hierfür findet man dann aus den ebendaselbst angegebenen Formeln bei 20,7° den Reibungskoeffizienten zu 1,12 und bei 23,0° zu 0,94.

Tabelle XX.

$\varrho = 27{,}3$ cm; $T = 1{,}366$ sec

| Substanz | $\vartheta$ °C | $b$ cm Hg | $P$ g | Bemerkungen | $a_{min}$ cm | $a_{max}$ cm | $V_R$ Mittelw. $= a\frac{2\pi}{T}$ cm/sec | $O_R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Konz. Kochsalzlösg. | 20,3 | 75,6 | 650 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0607 | 0,0627 | 0,284 | + 0,15 |
| „ „ | 20,3 | 75,6 | 650 | ohne Verzug (schwaches Klopfen) | 0,0445 | 0,0501 | 0,218 | + 0,05 |
| Äthylalkohol „ | 19,6 | 75,2 | 650 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0828 | 0,0993 | 0,418 | - 0,10 |
| „ | 20,3 | 75,6 | 650 | ohne Verzug (schwaches Klopfen) | 0,0599 | 0,0642 | 0,286 | - 0,10 |
| „ | 20,3 | 75,6 | 100 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0931 | 0,1063 | 0,459 | - 0,10 |
| Methylenjodid | 19,6 | 75,2 | 650 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0317 | 0,0354 | 0,154 | - 0,05 |
| Glyzerin 84,4 proz. | 20,7 | 75,5 | 650 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0045 | 0,0049 | 0,0216 | ± 0,0 |

Tabelle XXI.

$\varrho = 94{,}9$ cm; $T = 1{,}366$ sec

| Substanz | $\vartheta$ ° C | $b$ cm Hg | $P$ g | Bemerkungen | $a_{min}$ cm | $a_{max}$ cm | $V_R$ Mittelw. $= a\frac{2\pi}{T}$ cm/sec | $O_R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Konz. Kochsalzlösg. | 19,8 | 76,1 | 650 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0552 | 0,0573 | 0,259 | + 0,20 |
| „ „ | 19,8 | 76,1 | 650 | ohne Verzug (schwaches Klopfen) | 0,0404 | 0,0465 | 0,200 | + 0,10 |
| Äthylalkohol „ | 18,7 | 75,4 | 650 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0951 | 0,0990 | 0,446 | - 0,10 |
| „ | 18,7 | 75,4 | 650 | ohne Verzug (schwaches Klopfen) | 0,0561 | 0,0565 | 0,259 | - 0,15 |
| Methylenjodid | 18,3 | 76,2 | 670 | mit normal kleinstem Verzuge | 0,0352 | 0,0369 | 0,161 | - 0,07 |

Rand des dunklen Newtonschen Zentralfleckes, ausgedrückt in Teilen des ersten hellen Ringes (wie im nächsten Abschnitte).

In Tab. XXIV sind aus den Tabb. I—XXI die Mittelwerte der Zerreißgeschwindigkeit $V_R$ zusammengestellt. In der zweiten Vertikalspalte sind die Reibungskoeffizienten $\eta$ der Flüssigkeiten (zwischen 18° und 20° nach den Tabellen von Landolt und Börnstein) danebengesetzt. In der dritten Spalte findet man die Produkte $V_R \cdot \eta$. *Letztere sind für alle Flüssigkeiten in roher Annäherung gleich; der Mittelwert ist etwa zu*

$$V_R \cdot \eta = 0{,}00714 \text{ Dynen/cm} \tag{I}$$

*anzunehmen.* Diejenigen Substanzen, welche zu Zerreißverzug, also zu relativ zu großen Werten von $V_R$ neigen, wie Wasser, Glyzerin, Schwefelkohlenstoff, zeigen im allgemeinen auch, wie man sieht, zu große Produkte $V_R \cdot \eta$, während Substanzen, die leicht ohne Verzug reißen, wie Kochsalzlösung und Alkohole, vergleichsweise überwiegend zu kleine Produkte ergeben haben. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß bei wirklich gleichmäßiger Vermeidung des Verzuges das in Rede stehende Produkt so gut wie völlig gleich ausfallen könnte.

F. *Abreißen, nicht Zerreißen der Flüssigkeit.* — Für sehr zähe Flüssigkeiten oder auch schon bei Anwendung *sehr* schwach gekrümmter Linsen für alle Flüssigkeiten treten zwei wesentliche Komplikationen ein (für Flüssigkeiten mit einem Reibungskoeffizienten $\eta \geqq 0{,}01$ werden sie stark bemerkbar an Linsen mit $\varrho \geqq 100$ cm, für $\eta = 1$ schon an Linsen mit $\varrho \geqq 10$ cm).

Linse und bläschenfreie zähe Flüssigkeit mögen zunächst völlig ruhig stehen. Der dunkle Zentralfleck erscheint (bei Belastung) bis auf einen sehr schmalen grauen Rand gleichmäßig beinahe *schwarz.* Das System werde in Schwingungen versetzt. Dann bemerkt man, daß der schwarze Zentralfleck bei jeder Schwingung auf der *Kopf*seite der Bewegung grau wird; vgl. Fig. 4 (für Glyzerin mit $\eta = 1$ bei $\varrho = 27{,}2$ cm und $a = 0{,}02$ cm reicht die graue Fläche bis zur Hälfte etwa des Zentralfleckes; für Kochsalzlösung mit $\eta = 0{,}016$, $\varrho = 27{,}3$ cm und $a = 0{,}05$ cm ist die graue Zone etwa halb so breit wie der erste helle Newtonsche Ring). *Die zähe Flüssigkeit bleibt also zum Teil im Zentralflecke unterschoben* und ist als graue

Tönung erkennbar. Auf der Rückseite der Bewegung erscheint die Grenze des dunklen Zentralfleckes eher noch schärfer als bei Ruhe.

Auf dieser Rückseite der Bewegung *zerreißt* die nicht zu zähe Flüssigkeit beim Überschreiten der Reißamplitude wie geschildert unter Auftreten einer Mond*sichel*. Bei sehr zähen

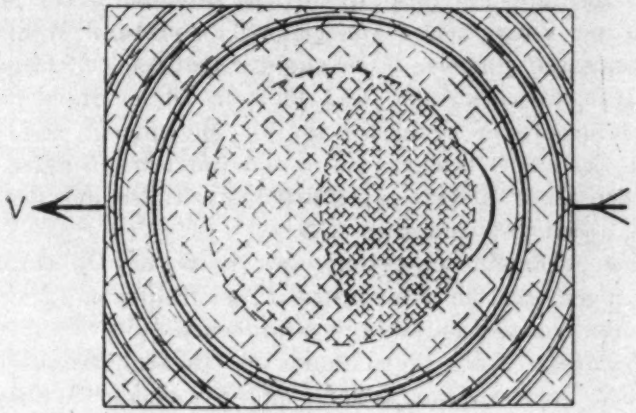



Fig. 4.

Flüssigkeiten und sehr schwacher Linsenkrümmung erscheint aber sofort statt der Mondsichel ein breiter, *fast kreisrunder* Lichtfleck mit dunkler Äderung. *Die Flüssigkeit ist* nicht mehr längs einer Sichel zerrissen, sondern *auf breiter kreisförmiger Fläche von der Linse losgerissen*. Dies *Abreißen* ist ein neues Phänomen, das an die Stelle des Zerreißens (Mond*sichel*) tritt, und für welches wohl neue Bedingungen und Konstanten bestehen. Der Übergang beider Phänomene ineinander wird dadurch vermittelt, daß an der Grenze beider das Abreißen zunächst noch durch ein Zerreißen eingeleitet wird, dem sofort das Abreißen auf großer Fläche folgt. Solange ein Zerreißen das Abreißen einleitet, ist zu bemerken, daß der Zerreißort etwa mit der inneren Grenze der Abreißfläche zusammenfällt.

Oft zeigt die helle *Abreiß*fläche das eigentümliche Verhalten, daß sie dem Rollen nicht mit gleicher Geschwindigkeit folgt, sondern langsamer, so daß die *Abreißfläche als Ganzes zurückbleibt* und, hierbei in breitere Spaltgebiete zurücktretend, zusammenschrumpft. Beim sichelförmigen *Zerreißen folgt* dagegen der *innere* Rand der Reißfläche stets *voll* der

Bewegung; bleibt sein äußerer Rand zurück, so verbreitert sich die Sichel, wie schon in Fig. 3 skizziert ist.

### II. Der Reißort $O_R$ und die Reißschichtdicke $\delta_R$.

*A. Der Reißort $O_R$.* — Der Zerreißort lag für alle untersuchten Substanzen nahe dem Rande des dunklen Newtonschen Zentralfleckes (also findet die Zerreißung bei Schichtdicken der Flüssigkeiten von ca. $\lambda/6 \,.\, n$ statt, $\lambda$ Wellenlänge des benutzten Lichtes, $n$ Brechungsexponent der Flüssigkeit im Spalte zwischen Linse und Platte). Dieser Rand erschien also als gegebener Bezugsort für die Messungen. Es bedeute $O_R$ den Zerreißort bezogen auf diesen Rand des dunklen Newtonschen Zentralfleckes, ausgedrückt in Teilen der Breite des ersten hellen Newtonschen Ringes.

Zur genaueren Festlegung des Reißortes $O_R$ waren zwei Änderungen der im Abschnitte I bei Bestimmung von $V_R$ benutzten Versuchsanordnung erforderlich.

Während es bei Bestimmung der Reißrollgeschwindigkeit natürlich nicht darauf ankam, unter welchem Winkel zum Lote auf die Platte das Licht einfiel, und das Auftreten der Reißmonde mit der Lupe beobachtet wurde (er betrug bei den Messungen zu den Tabb. I—XIX ca. 30°), so war jetzt möglichst *senkrechter* Strahlengang erwünscht. Es wurde daher jetzt die optische Achse des Beobachtungssystems tunlichst vertikal gestellt und unmittelbar an dem scharfen Rande des Spiegels vorbei beobachtet, so daß der Winkel zum Lote unter 10° blieb. Eine Beobachtung in bekannter Weise durch eine unversilberte Glasplatte *hindurch* ergab bei vielen Flüssigkeiten zu lichtschwache Newtonsche Ringe, ganz abgesehen von dem hier störenden Reflexe. Zur Beleuchtung diente bei Bestimmung von $O_R$ und $\delta_R$ eine 1200kerzige Nitralampe.

Da es ferner, außer bei kleinen Reißgeschwindigkeiten, nicht möglich war, den Ort des Reißens, d. h. die Lage der letzten *feinsten* Mondsichel in Newtons Ringsystem scharf zu erfassen, während sich dieses mit einer noch optisch vergrößerten beträchtlichen Rollgeschwindigkeit bewegte, so war es nötig, von dem Ringsysteme ein Bild zu entwerfen und die *Bewegung dieses Bildes* durch passende Koppelung des bildentwerfenden optischen Systems mit dem gesamten Bewegungssysteme möglichst *aufzuheben*. Dies gelang durch die

in Fig. 5 im Schema dargestellte optisch-mechanische Anordnung: Ein achromatisches Linsensystem $A$ bildet das Newtonsche Ringsystem (gelegen zwischen Linse und Plattenunterlage) in der mit ihr starr verbundenen Bildebene $\beta\beta$ ab. Das optische System $A\,\beta\beta$ war drehbar um zwei 1,2 cm starke Stahlzapfen, die je auf zwei Friktionsrollen gelagert waren. Mit dem Drehzapfen, also auch mit $A\,\beta\beta$, war ein leichter Holzstab $s_1 s_2$ als Hebelarm fest verbunden. Durch ihn wurde mittels Faden[1]) und Rolle dem System $A\,\beta\beta$ die gewünschte kompensierende Bewegung von dem schweren, das gesamte System betreibenden Pendel aufgezwungen. Es war leicht, durch geeignete Wahl der einzelnen Abmessungen die Bewegung des Bildes beim Rollen der Linse so weit aufzuheben, daß diese bei einer wahren Schwingungsamplitude von $\pm$ 0,5 cm und der Bildvergrößerung von 18,7 doch unter $\pm$ 0,1 cm blieb, beim Durchgange der Schwingung durch die Ruhelage sogar praktisch stillstand. Das so zur Ruhe gebrachte Bild in $\beta\beta$ wurde mit einer 5mal vergrößernden Lupe betrachtet, und der Reißort (Ort der feinsten letzten Mondsichel) festgestellt.

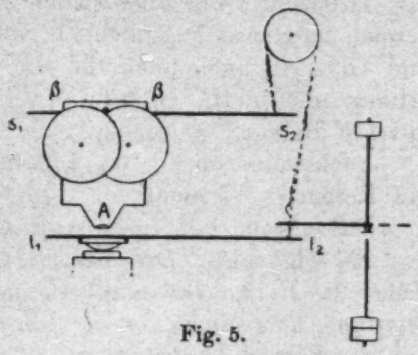


Fig. 5.

*Messungsergebnisse.* — *Der Reißort hängt von der Größe des Reißverzuges ab.* So zerreißt z. B. Wasser bei starkem Verzuge ($V_R \geqq 3$ cm/sec) etwa mitten im ersten hellen Ringe ($O_R = +\,0{,}5$), für $V_R = 1$ cm/sec etwa bei $O_R = +\,0{,}2$ und wenn $V_R$ durch Klopfen auf 0,5 cm/sec herabgedrückt wird, bei etwa $O_R = +\,0{,}05$—0,1.

Die Angaben für $O_R$ in Tab. XXIV gelten für ein Zerreißen, bei dem der Verzug tunlichst (aber dies ohne Anwendung von Klopfen) vermieden war, wie auch schon bei den Messungen von $V_R$ in den Tabb. I—XXI.

1) In der Skizze Fig. 5 ist zur Raumersparnis die Fadenlänge stark verkürzt, auch sind die übrigen relativen Maße nicht der Wirklichkeit entsprechend dargestellt.

Die in Tab. XXIV mitgeteilten Bestimmungen des Reißortes $O_R$ erfolgten sämtlich mit der Linse von 27,3 cm Krümmungsradius. Ein Vergleich der früheren Messungen von $O_R$ in Tab. XX ($\varrho = 27{,}3$ cm) mit Tab. XXI ($\varrho = 94{,}9$ cm) zeigt, daß der Reißort von der Linsenkrümmung unabhängig ist. Dasselbe ergaben einige Stichproben für die Linse mit $\varrho = 11{,}08$ cm. Um aber sicher zu gehen und das Kontrollbereich möglichst auszudehnen, wurde $O_R$ für Wasser, Alkohol und Glyzerin auch noch für eine Linse mit $\varrho = 516$ cm bestimmt und hierfür $+0{,}1$; $-0{,}1$; und 0,0, d. h. wieder die *gleichen* Reißorte gefunden.[1])

Auch Änderungen des Linsendruckes änderten die Lage des Reißortes $O_R$ nicht.

Das gleiche gilt für den Einfluß der Schwingungsdauer.

Es folgt also: *Der Reißort $O_R$ erweist sich* (ebenso wie früher die Reißgeschwindigkeit) *als unabhängig von der Linsenbelastung, unabhängig von der Linsenkrümmung und unabhängig von der Schwingungsdauer.*

*Sichtbarkeitsgrenze der Reißmonde.* — Bei manchen Flüssigkeiten (wie Alkohol) lag der letzte feine Reißmond schon beträchtlich *innerhalb* des Gebietes des *dunklen* Zentralfleckes. Es frug sich, ob nicht in solchen Fällen der Sichtbarkeit eine *optische* Grenze gezogen war, d. h. ob nicht einfach bei noch kleinerer Schwingungsweite sich der Reißmond schließlich nur optisch der Wahrnehmbarkeit entzogen hatte. Daß dies Bedenken *nicht* begründet war, zeigten folgende Versuche.

*Versuch* 1. — Bringt man bei völlig ruhigstehendem Systeme (Linse $\varrho = 27{,}3$ cm Belastung $p = 650$ g) mit Luft im Spaltraume von der Seite her ein Glyzerintröpfchen zwischen Linse und Platte, so zieht sich dieses langsam nach der Berührungsstelle hin und füllt schließlich deren Umgebung. Dieser wandernde Tropfen erscheint hierbei zunächst als dunkle Fläche im hellen, lufterfüllten Spaltraume. Dringt bei seiner kapillaren Wanderung der Rand des dunklen Flüssigkeitstropfens in das Gebiet des dunklen Newtonschen Zentralfleckes ein, *so bleibt* (bei intensiver Beleuchtung und bei nicht völlig geschwärztem Untergrunde) *der Tropfenrand* auch noch *sichtbar*, während er im dunklen Zentralflecke vorwärtsdringt,

1) Freilich störte hier schon sehr das Auftreten des besprochenen „Abreiß"-Phänomens.

wenn auch hier nur als Grenze verschieden dunkler Flächen. Meist wird hierbei zunächst noch das *zentralste* Gebiet glyzerinfrei gelassen (vgl. Fig. 6); an der Grenze des letzteren, also tief innerhalb des dunklen Newtonschen Zentralfleckes, entstehen beim weiteren Eindringen des Glyzerins in das *zentralste*

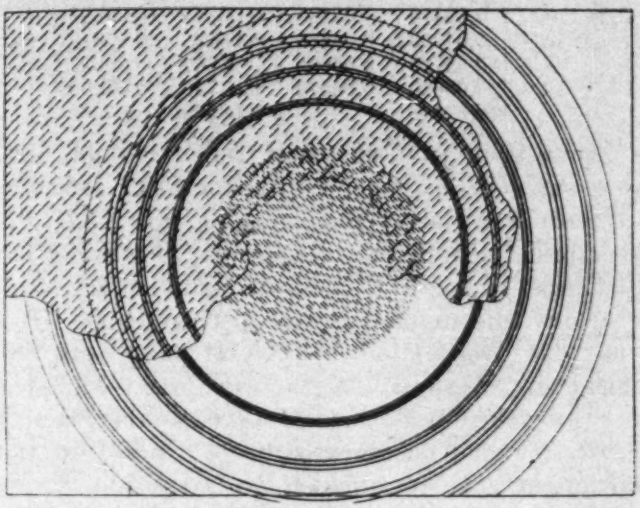


Fig. 6.

Gebiet eine Reihe heller, punktförmiger Luftbläschen, herrührend offenbar von der kapillar aus dem zentralsten Teile verdrängten Luft. Manchmal bleiben einzelne punktförmige Luftbläschen sogar im zentralsten Gebiete selbst abgeschnürt sichtbar. In Tab. XXII, Spalte 1 und 2, bedeutet

$r_{00}$ den Radius des so erkennbar werdenden zentralsten Gebietes;
$r_0$ den Radius des dunklen Newtonschen Zentralfleckes in Glyzerin;
$r_1$, $r_2$ usw. die Radien des ersten, zweiten usw. dunklen Newtonschen Ringes in Glyzerin.

Das Gebiet innigster Berührung reichte also bis $-0{,}8$ in der für $O_R$ gewählten Ausdrucksweise; kleine Luftbläschen bleiben bis hierher und noch weiter sichtbar, also wohl auch sicher ein Zerreißmond, wenn es sich daselbst ausbilden würde.

*Versuch* 2. — Umgekehrt gewissermaßen, kann man folgendes beobachten. Man reibe Linse oder Platte oder beide mit Glyzerin derart gleichmäßig ein, daß nur eine *ganz feine* Schicht desselben verbleibt. Nach Aufeinanderlegen und belasten bemerkt man (bei passender Beleuchtung), daß der

Tabelle XXII.

$\varrho = 27{,}3$ cm; $p = 650$ g.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| | cm | cm | cm | cm |
| $r_{00}$ | 0,02499 | 0,02275 | 0,02760 | 0,02783 |
| $r_0$ | 0,03475 | 0,03325 | 0,03345 | 0,03385 |
| $r_1$ | 0,04753 | 0,04626 | 0,05028 | 0,05018 |
| $r_2$ | 0,05728 | 0,05668 | 0,06650 | 0,06237 |
| $r_3$ | 0,06630 | 0,06573 | 0,07758 | 0,07209 |
| $r_4$ | 0,07448 | — | 0,08598 | 0,07986 |

dunkle Zentralfleck jetzt aus zwei Teilen besteht, indem in ihm ein etwas hellerer grauer zentralster Fleck sichtbar wird. Letztere zentralste Fläche (Radius $r_{00}$ in Tab. XXII, Spalte 3 und 4) entspricht dem Spaltgebiete, soweit es *ganz* mit Glyzerin erfüllt ist. Bei $r_0$ liegt der Rand des dunklen Zentralfleckes, bei $r_1$, $r_2$ usw. die dunklen Newtonschen Ringe. Ein Vergleich mit den Werten in Tab. XXIII zeigt, daß die Glyzerinschicht die Werte $r_0$, $r_1$, $r_2$ usw. nicht allzusehr veränderte, also sehr dünn war. Jedenfalls aber beweist der Versuch auch wieder das Sichtbarbleiben von Unstetigkeiten der Spaltfüllung auch im dunklen Zentralgebiete.

*Versuch 3.* — Liegt ein gut ausgebildeter Zerreißmond nahe an der Grenze des dunklen Zentralfleckes, aber noch innerhalb des ersten hellen Newtonschen Ringes, so bemerkt man (besonders leicht z. B. bei Alkohol und Methylenjodid), daß die Grenze des hellen Mondes nach der dem dunklen Zentralflecke abgewandten Seite hin, also nach dem hellen Ringe zu, von einer *tiefdunklen Linie* begrenzt wird, deren Breite bis zu $^1/_{10}$ des hellen Ringes erreichte (vgl. auch Fig. 4.) Hierdurch wird leicht vorgetäuscht, daß der Mond schon innerhalb des dunklen Zentralfleckes läge. Andererseits ist mit der Bildung der dunklen Mondrandlinie eine schwache Erhellung des inneren Mondrandes verbunden.

B. *Die Reißschichtdicke* $\delta_R$. — Die Schichtdicke im Spaltraume zwischen Linse und Platte nimmt nach dem Berührungszentrum hin ab. Durch Feststellung des Zerreißortes relativ zum Systeme der Newtonschen Ringe um die Auflagestelle läßt sich die Schichtdicke, bei der die Flüssigkeit zerreißt, bestimmen.

Für die Orte der dunklen Ringe ist die Schichtdicke bekannt, für den $N$ten Ring gilt

$$\delta_N = N \cdot \frac{\lambda}{2n}$$

worin

$n$ den Brechungsexponenten der Substanz zwischen Linse und Platte
$\lambda$ die Wellenlänge oder einen leicht festzustellenden Mittelwert der Wellenlänge des benutzten Beleuchsungslichtes, einer 1200kerzigen Nitralampe, bedeutet.

Diese maßgebende Wellenlänge wurde durch Ausmessung der mit dem Lichte der Nitralampe einerseits, der mit Na-Licht andererseits unter sonst völlig gleichen Bedingungen erhaltenen Newtonschen Ringe zu 570 $\mu\mu$ bestimmt. Die Werte von $\lambda$, also auch von $\delta_N$, sind unabhängig von der Intensität der Beleuchtung, somit davon, ob dasselbe Ausgangslicht durch Reflexion oder Durchgang durch Mattglasscheiben vor Bildung der Newtonschen Ringe geschwächt wurde.

Der Reißort $O_R$ liegt nahe dem Rande des dunklen Zentralfleckes des Newtonschen Ringsystems, auf ihn sind alle Messungen bezogen. Die Lage dieses Randes aber ist *von der Beleuchtungsstärke* abhängig, also auch die Breite des *ersten* hellen Newtonschen Ringes. Es mußten also für die Randlage und ihre Umgebung die zugehörigen Schichtdicken bei den benutzten Beleuchtungs- und Ablesebedingungen [1]) besonders festgestellt werden (vgl. Tab. XXIII).

Für *Luft im Spaltraume* zwischen Linse ($\varrho = 27{,}3$ cm) und Platte wurde der Radius $r_0$ des dunklen Zentralfleckes und die Radien $r_1, r_2 \ldots r_N$ der dunklen Newtonschen Ringe gemessen, und zwar einmal bei ungeschwächter Beleuchtung und dann bei Beleuchtung, welche durch Zwischenschaltung von 1—6 Mattglasscheiben geschwächt war. Die Tabelle enthält nur (in Spalte 1) die Meßergebnisse für volle (ungeschwächte) Beleuchtung und für stark geschwächte (durch 4 Zwischenscheiben, Spalte 2 der Tabelle) Beleuchtung.

Ohne irgend sonstige Veränderung, speziell ohne Erschütterung des Systems, wurde ein *Tropfen Methylenjodid* (mit $n = 1{,}74$) *in den Spaltraum* gebracht und an die Berührungsstelle kapillar hinwandern gelassen. Die Lichtstärke des Ringsystems bei voller Beleuchtung desselben, ohne Mattscheibe, entsprach infolge der veränderten Reflexionsintensität

1) Die in der Literatur zu findende Angabe, daß die fragliche Schichtdicke $\lambda/6 \cdot n$ betrage, gilt nur als Annäherung.

am Methylenjodid der Helligkeit des Ringsystems in Luft bei vier zwischengeschalteten Mattglasscheiben; Spalte 2 und 4 der Tabelle sind also bei gleicher Helligkeit des Ringsystems gemessen. Schon durch zwei Mattglasscheiben (Spalte 6) wurde bei Methylenjodid die Helligkeit bis zur Grenze der Meßbarkeit der Ringe geschwächt.

Tabelle XXIII.

$\vartheta = 20{,}7°$ C; $b = 75{,}1$ cm Hg; $p = 650$ g; $\varrho = 27{,}32$ cm.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft zwischen Linse u. Platte | | | Methylenjodid zwischen Linse u. Platte | | | |
| Nitralicht | | zugehörige Schichtdicke | Nitralicht | | | zugehörige Schichtdicke |
| ungeschw. $\nu$ in $\mu$ | 4 Mattscheiben $\nu$ in $\mu$ | $\delta$ in $\mu\mu$ | ungeschw. $\nu$ in $\mu$ | 1 Mattscheibe $\nu$ in $\mu$ | 2 Mattscheiben $\nu$ in $\mu$ | $\delta$ in $\mu\mu$ |
| $\nu_0$ 333,8 | 381,0 | | $\nu_0$ 341,0 | 348,3 | 354,5 | |
| $\nu_2$ 533,5 | 535,8 | 285 | $\nu_1$ 463,2 | 467,0 | 461,3 | 163,8 |
| $\nu_2$ 668,8 | 667,9 | 570 | $\nu_2$ 559,3 | 558,2 | 557,6 | 327,6 |
| $\nu_3$ 773,3 | 774,7 | 855 | $\nu_3$ 636,1 | 635,7 | — | 491,4 |
| $\nu_4$ 866,4 | 873,5 | 1140 | $\nu_4$ 704,8 | 699,6 | — | 655,2 |
| $\nu_5$ 947,5 | — | 1425 | $\nu_5$ — | — | — | 819,0 |

Trägt man die Wertefolgen der Schichtdicken $\delta_1$ bis $\delta_N$ für Luft und Methylenjodid als Ordinaten zu den Ringradien $\nu_1$ bis $\nu_N$ als Abszissen ein, so erhält man eine glatte Kurve für die Abhängigkeit der Spaltbreite $\delta$ vom Orte $\nu$. Die *kleinste* hierdurch *festgelegte* Spaltbreite ist $\delta_1 = 163{,}8\ \mu\mu$ für $\nu_1 = 463{,}2\ \mu$. Eine nicht allzu große Extrapolation gibt zum Werte $\nu = 381{,}0\ \mu$ eine zugehörige Schichtdicke $\delta = 70\ \mu\mu$, d. h. am Rande des dunklen Zentralfleckes in Luft bei schwacher Beleuchtung. Bei *ebenso* schwacher fand sich mit Methylenjodid ($n = 1{,}74$) im Spalte der Rand bei $\nu_0 = 341{,}0\ \mu$; hierzu gehört also $\delta = 70/n = 40\ \mu$.

Eine erwünschte Ergänzung geben die vorangehenden Angaben zu Tab. XXII, aus denen folgte, daß das Gebiet inniger Berührung (d. h. mit $\delta$ nahe gleich Null) zwischen Linse und Platte bis ca. $\nu_{00} = 0{,}024$ cm reicht.

Für die durchschnittlich bei Bestimmung von $O_E$ herrschende geringe Helligkeit des Ringsystems ist anzunehmen, daß der erste *helle* Ring von $\delta = 75/n\ \mu$, dem Rande des dunklen Zentralfleckes bis zu $\delta = 285/n\ \mu$ reichte. Die zu

Tabelle XXIV.

| Flüssigkeit | $V_R$ cm/sec | $\eta$ | $100.\eta.V_R$ | $O_R$ | $n$ | $10^6.\delta_R$ cm | $P_R : 10^5$ cm/sec:cm | $P_R.\eta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 1,103 | 0,0103 | 1,143 | + 0,25 | 1,333 | 8,42 | 7,88 | 8110 |
| Konz. NaCl-Lösung | 0,246 | 0,0156 | 0,384 | + 0,05 | 1,365 | 5,97 | 2,48 | 3910 |
| Aceton | 1,849 | 0,00323 | 0,598 | + 0,15 | 1,359 | 6,99 | 15,87 | 5130 |
| Äthylalkohol | 0,414 | 0,01192 | 0,498 | - 0,10 | 1,362 | 4,55 | 5,46 | 6490 |
| Äthyläther | 2,145 | 0,00235 | 0,504 | - 0,05 | 1,354 | 5,06 | 25,44 | 5980 |
| Ameisensäure | 0,388 | 0,01782 | 0,691 | + 0,05 | 1,371 | 5,94 | 3,92 | 6970 |
| Amylacetat | 0,746 | — | — | - 0,13 | 1,402 | 4,14 | 10,82 | — |
| Amylalkohol | 0,176 | 0,0434 | 0,760 | - 0,17 | 1,480 | 3,84 | 2,75 | 11950 |
| Benzol | 1,357 | 0,00649 | 0,879 | ± 0,0 | 1,501 | 5,00 | 16,29 | 10590 |
| Chloroform | 1,190 | 0,00564 | 0,671 | - 0,07 | 1,447 | 4,56 | 15,65 | 8830 |
| Essigsäure | 0,346 | 0,01219 | 0,421 | ± 0,0 | 1,372 | 5,47 | 3,80 | 4630 |
| Glyzerin 84,4 proz. | 0,017 | 0,94 | 1,328 | ± 0,0 | 1,473 | 5,09 | 0,20 | (18800) |
| Methylacetat | 1,236 | 0,00381 | 0,471 | — | — | — | — | — |
| Methylalkohol | 0,953 | 0,00591 | 0,563 | - 0,20 | 1,333 | 3,83 | 14,95 | 8830 |
| Methylenjodid | 0,154 | — | — | - 0,05 | 1,742 | 3,93 | 2,35 | — |
| Schwefelkohlenstoff | 2,593 | 0,00367 | 0,952 | + 0,30 | 1,620 | 7,47 | 20,83 | 7640 |
| Toluol | 1,459 | 0,00586 | 0,856 | ± 0,0 | 1,499 | 5,00 | 17,51 | 10160 |
| | | Mittel: | 0,714 | | Mittel: | 5,44 | Mittel: | 7630 |

$O_R$ gehörigen Schichtdickenwerte $\delta_R$ sind hiernach aus der oben festgelegten Kurve leicht zu entnehmen.

In Tab. XXIV ist außer den Brechungsexponenten $n$ (nach den Tabellen von Landolt und Börnstein) die hiermit zu $O_R$ wie angegeben gefundene Reißschichtdicke $\delta_R$ eingetragen.

*Die Werte $\delta_R$ stimmen untereinander für alle Flüssigkeiten* (trotz deren sehr verschiedener Viskosität) *auffallend überein*[1]; der Mittelwert ist

$$\delta_R = 5{,}44 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}, \tag{II}$$

für alle untersuchten Flüssigkeiten. Wieder wie beim Produkte $\eta \cdot V_R$ fallen die vielleicht mit etwas Zerreißverzug gemessenen Werte für Wasser und Schwefelkohlenstoff als zu groß auf; die Werte $\delta_R$ für die leichtreißende Gruppe der Alkohole treten durch relative Kleinheit hervor.

### III. Reißrotor $P_R$, Reißdruckgefälle, Reißdruck *II.*

Es sei der Versuch gemacht, die Meßergebnisse zu einem eingehenderen Aufschlusse über die inneren Bedingungen des Zerreißens zu verwerten. Entsprechend der nicht unbeträchtlichen Unsicherheit der Messungen genügen angenäherte Voraussetzungen der Berechnungen.

Als *erste Annäherung* sei angenommen, Linse und Platte würden *nicht* durch Belastung eingedrückt, die Spaltdicke $\delta$ zwischen beiden genüge also dem Gesetze

$$\delta = \frac{x^2}{2\varrho} \tag{1}$$

wobei $x$ vom Berührungspunkte aus zählt und $\varrho$ die Linsenkrümmung bedeutet.

Rollt die Linse längs $x$ mit der Geschwindigkeit $v$, so weicht die Flüssigkeit vorn aus und strömt von hinten nach. Für diese Flüssigkeitsbewegung kann man längs $x$ zwei durch die tatsächlichen Versuchsbedingungen gerechtfertigte, die Rechnung vereinfachende Annahmen machen.

---

1) Wäre die Messung von $O_R$ durch die Grenze der optischen Sichtbarkeit wesentlich beeinflußt, so hätten Substanzen mit besonders großem Brechungsexponenten durchschnittlich besonders kleine Werte $\delta_R$ ergeben müssen und umgekehrt, was aber nicht zu bemerken ist.

Zunächst ist, besonders bei belasteter Linse, im Gebiete des Reißmondes anzunehmen, daß längs $x$ und seiner Nachbarschaft ein merkliches Abströmen der Flüssigkeit nach den *Seiten* nicht in Frage kommt, d. h. daß die Flüssigkeit an allen Orten $x$ nur längs $x$ strömt, wie es bei einer auf der Platte rollenden *Zylinder*linse der Fall sein würde. Dann gelten folgende drei Bedingungen: Es ist im Augenblicke, wo der Berührungspunkt über $x = 0$ hinwegrollt, längs $x$

dicht an der Platte $v_x = 0$; $v_y = 0$; $v_z = 0$

dicht an der Linse $v_x = 0$; $v_y = -v\frac{x}{\varrho}$; $v_z = 0$

längs $\delta$ im Spalte $\int_0^\delta v_x\, dy = \delta \cdot v$;

$v_y$ von 0 bis $-x \cdot \frac{v}{\varrho}$ ansteigend, $v_z = 0$.

Der Mittelwert $v_{xm}$ von $v_x$ ist also nahe gleich $v$ und der Mittelwert von $v_y$ nahe gleich $\frac{1}{2} v \frac{x}{\varrho}$. Hiernach folgt für die in Frage kommende Spaltbreite, daß selbst für die stärkst gekrümmte Linse ($\varrho = 11$ cm) im Mittel $v_y < \frac{1}{400} v_x$ wird. Die Strömung erfolgt hiernach also an jedem Orte $x$ des maßgebenden Spaltgebietes im *wesentlichen* so wie bei stationärer Strömung zwischen zwei ruhenden Parallelplatten vom gegenseitigen Abstande $\delta$. Für eine *solche* Strömung sind aber alle Einzelheiten bekannt.

Bezeichnet $\Pi$ den Flüssigkeitsdruck (in Dynen/cm²), so ist die Verteilung von $u_x$ längs $y$ quer durch den Spalt von der Breite $\delta$ gegeben durch

$$v_x = \frac{\partial \Pi}{\partial x} \frac{1}{2 \cdot \eta} \left[ \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 - \left(y - \frac{\delta}{2}\right)^2 \right], \tag{2}$$

ferner ist

$$\int_0^\delta v_x\, dy = v \cdot \delta, \tag{3}$$

es folgt der Maximalwert von $v_x$ zu $\frac{3}{2} \cdot v$ und als größter Rotor $P_{max}$ der Strömung, gelegen bei $y = 0$

$$(4) \qquad P_x = 0; \quad P_y = 0; \quad P_z = P_{max} = \left(\frac{\partial v_z}{\partial y}\right)_{max} = -6 \cdot \frac{v}{\delta}$$

und weiter noch

$$(5) \qquad \frac{\partial \Pi}{\partial x} = -12 \frac{\eta \cdot v}{\delta^3} .$$

Mit der Beziehung

$$\delta = \frac{x^2}{2\varrho}$$

ist alles auch auf den Ort $x$ beziehbar und dann aus letzter Gleichung zu finden

$$(6a) \qquad \Pi = +16 \eta v \varrho^2 x^{-3} + \varkappa_x$$

bzw.

$$(6b) \qquad \Pi = +2 \eta v \varrho^{\frac{1}{2}} \delta^{-\frac{3}{2}} + \varkappa_\delta .$$

Die Integrationskonstante $\varkappa_x$ bzw. $\varkappa_\delta$ ist angebbar, sobald man den Flüssigkeitsdruck $\Pi$ an irgendeiner Stelle $x$ bzw. für irgendein $\delta$ kennt; am Rande des Flüssigkeitstropfens ist $\Pi$ bekannt, hier ist $\Pi$ gleich dem Luftdrucke $b$, d. h. gleich $10^6$ Dynen/cm$^2$ zu setzen.

Nimmt man als *zweite Annäherung* an, daß sich Linse und Platte unter dem Einflusse der Belastung derart deformieren, daß sie sich bis $x = x_0$ hin innig berühren und von da ab eine Beziehung für die Spaltbreite $\delta$ etwa wie

$$(7) \qquad \delta = (x - x_0)^2 / 2\varrho$$

gilt, so verschiebt sich alles im wesentlichen unverändert bis an den Rand der innigen Berührungsfläche, d. h. von hier ab gelten längs $x$ die Gleichungen (2) bis (6), nur ist in ihnen $x - x_0$ für $x$ zu setzen.

In Fig. 7 sind die obwaltenden Verhältnisse skizziert.

Auch diese Annäherung genügt aber nicht, um die Beobachtungen zu erklären; gleichgültig, ob man dem Überschreiten bestimmter Werte des Strömungsrotors $\partial v_x / \partial_y$ oder des Druckgefälles $\partial \Pi / \partial x$ oder des Flüssigkeitsdruckes $\Pi$ die entscheidende Rolle für das Zerreißen zuschreibt; alle drei Größen sind zwar proportional der Rollgeschwindigkeit $v$, gehen aber bei allen,

auch schon den *kleinsten* Werten von $v$ im Zentrum (erste Annäherung) oder am Rande der Fläche inniger Berührung ins Unendliche. Ein Zerreißen müßte also bei *allen*, auch den kleinsten, Rollgeschwindigkeiten $v$ stattfinden, bei letzteren nur etwas näher am Zentrum bzw. am Berührungsrande.

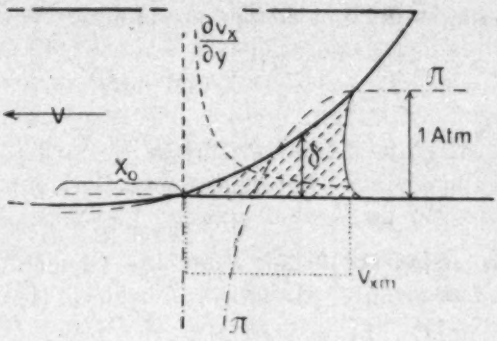



**Fig. 7.**

Als *dritte Annäherung* ist nun schließlich der ausgleichende Einfluß der Glaselastizität am Rande inniger Berührung unter dem Einflusse wachsender Absolutwerte des Flüssigkeitsdruckes $\Pi$ zu berücksichtigen. Unter dem Einflusse steigender Werte von $\Pi$ wird ein ausgleichendes Nachgeben der Glasoberflächen eintreten; vgl. z. B. die Beobachtungen zu Fig. 4. Als Folge hiervon steigen weder $\partial v_x/\partial y$ noch $\Pi$ ins Unendliche, sondern sinken (nicht sprungweise von $\infty$ auf 0 wie in Fig. 7) über einen *von $v$ abhängigen Maximalwert* nach dem Zentrum zu *stetig* auf Null herunter. Erst indem diese *Maxima* selbst wieder von der Rollgeschwindigkeit $v$ abhängig sind, mit $v$ wachsen, kann für bestimmtes $v$, nämlich die Reißrollgeschwindigkeit $V_R$, die zum Zerreißen nötige Höhe des Maximalwertes der die Zerreißung bedingenden Größe

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \Pi}{\partial x} \quad \text{oder} \quad \Pi$$

erreicht werden.[1])

---

1) Anstatt Deformationen zur Erklärung heranzuziehen, läge es vielleicht auch nahe, die einfache *Hypothese* zu machen, daß an Linse und Platte von der Glasmasse aus molekulare, die Reibung und Zerreißfestigkeit erhöhende Wirkungen in die Flüssigkeit hinein sich erstrecken.

Die zu irgendeinem Orte bzw. Spaltdicke $\delta$ zugehörigen Werte von $P$, $\partial\Pi/\partial x$ und $\Pi$ bleiben also hinter den nach Gleichungen (1) bis (6) zu ermittelnden zurück. Setzt man also in diesen Gleichungen

$$-v \equiv V_R \quad \text{und} \quad \delta \equiv \delta_R ,$$

so sind die derart für das *Reißen* errechneten Werte

$$P_R , \quad \left(\frac{\partial \Pi}{\partial x}\right)_R \quad \text{und} \quad \Pi_R$$

sicher etwas zu groß. Trotzdem dürften die nachstehend hieran geknüpften allgemeinen Betrachtungen den Tatsachen entsprechen.[1])

Für den *Reißdruck* erhält man aus Gleichung (6b) mit $v \equiv V_R$ und $d \equiv \delta_R$ unter Heranziehen von Gl. (I) und (II) die Beziehung

$$\Pi_R = -1{,}125 \,.\, 10^6 \,.\, \varrho^{\frac{1}{2}} + \varkappa \,.$$

Reicht — wie im Falle meiner Messungen — der Flüssigkeitstropfen um die Berührungsstelle bis im Vergleiche mit $\delta_R$ großen Schichtdicken $\delta$, so ist $\varkappa$ gleich dem äußeren Luftdrucke $b$, d. h. rund $10^6$ Dynen/cm$^2$, so daß in diesem Falle

$$\Pi_R = 1 - 1{,}125 \,.\, \varrho^{\frac{1}{2}}$$

Atmosphären wird. Der innere Flüssigkeitsdruck beim Reißen $\Pi_R$, ergibt sich also als *abhängig von der Linsenkrümmung*;

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| es beträgt | für | $\varrho = 11{,}08$ cm | | $\Pi_R = -2{,}74$ | Atm. |
| ,, ,, | ,, | $\varrho = 27{,}3$ | ,, | $\Pi_R = -4{,}88$ | ,, |
| ,, ,, | ,, | $\varrho = 94{,}9$ | ,, | $\Pi_R = -9{,}96$ | ,, |
| ,, ,, | ,, | $\varrho = 516$ | ,, | $\Pi_R = -24{,}56$ | ,, |

---

Nimmt man für diese einen *Wirkungsbereich bis zu* $2{,}5 \,.\, 10^{-6}$ *cm* an, so würde sich sogleich die *Unabhängigkeit der Reißschichtdicke* $\delta_R = 5 \,.\, 10^{-6}$ cm *von der Linsenkrümmung und der Art der Flüssigkeit erklären.* Weitere Schlüsse würden dann bestimmte Annahmen über die Art dieser molekularen Fernwirkung voraussetzen.

1) Vorausgesetzt natürlich, daß nicht etwa das Reißphänomen mit anderen Ursachen, wie z. B. der anmerkungsweise angedeuteten molekularen Fernwirkung des Glases, ursächlich verknüpft ist.

*Es ist also wohl ausgeschlossen, daß $\Pi_R$ das Zerreißen bedingt.* Auch die experimentell von mir eingangs festgestellte Unabhängigkeit der Werte $V_R$ und auch $\delta_R$ vom Gasgehalte der Flüssigkeiten, ja von Gasblasen dicht beim Reißorte und auch davon, ob der Tropfenrand dicht beim Reißorte lag, spricht in gleichem Sinne.

In dem starken Anwachsen von $\Pi_R$ mit wachsendem $\varrho$ ist aber wohl die Ursache zu suchen, daß schließlich bei sehr flachen Linsen an Stelle des Zerreißens ein *Abreißen* eintritt, wie dies am Schlusse des ersten Abschnittes angegeben ist. Da erfahrungsgemäß alle untersuchten Flüssigkeiten bei $\varrho = 27{,}3$ cm noch zerreißen, bei $\varrho = 516$ cm aber abreißen, so liegen die negativen Drucke, welche die Flüssigkeiten aushielten, zwischen 5 und 25 Atmosphären.

Nach Ausscheiden des negativen inneren Druckes kommt wohl zunächst und allein das Überschreiten bestimmter Werte des Rotors der Strömung für das Zerreißen der Flüssigkeit in Frage; der *Reißrotor* $P_R$ ist nach Gl. (4) unabhängig von der Linsenkrümmung. In Tab. XXIV, vorletzte Spalte, sind die Werte von $P_R$ zusammengestellt; bemerkenswert sind auch wohl seine hohen Werte (bis 25 km Geschwindigkeitszuwachs auf 1 cm).

Aus Gleichung (4) ergibt sich mit (I) und (II) für den Reißrotor die Beziehung[1])

(III) $$P_R \cdot \eta = 7860 \text{ Dynen/cm}^2.$$

*Der Reißrotor ist umgekehrt proportional dem Reibungskoeffizienten.* Bedingt der Rotor das Zerreißen, so stünde Zerreißen und innere Reibung einer Flüssigkeit in einfachster Beziehung.

Ob ursächlich verbunden oder nicht, mit dem Erreichen des Zerreißrotors ist die Grenze der Strömungsgeschwindigkeit erreicht, bei der sich spontan Hohlräume, Vakuolen, in der Flüssigkeit bilden. Mit der bekannten Grenze zwischen gewöhnlicher (Poiseuillescher) und turbulenter Strömung steht die neugefundene Grenze in keiner direkten Verbindung, wie schon ein Vergleich der Größenordnung zeigt. Poiseuillesche

1) In Tab. XXIV letzte Spalte sind die Werte von $P_R \cdot \eta$ für jede Flüssigkeit einzeln berechnet, der Mittelwert dieser (ohne Glyzerin) beträgt 7630.

Strömung durch Kreisrohre (Radius $r$) findet für Flüssigkeiten (Dichte $d$, Reibungskoeffizient $\eta$) bekanntlich nach Reynolds bis zur „kritischen" Geschwindigkeit

$$u_C = 1000 \frac{\eta}{d \cdot r}$$

statt, darüber hinaus turbulente. Für Strömung zwischen Parallelebenen (Abstand $\delta$) ist wohl nur $r$ durch

$$z \cdot \frac{\delta}{2}$$

zu ersetzen, wo $z$ einen von Eins nicht sehr verschiedenen Zahlfaktor bedeutet. Am Reißorte, d. h. für $\delta = 5{,}44 \cdot 10^{-6}$ cm, wäre also

$$u_C = \frac{\eta}{d \cdot z} \cdot 3{,}7 \cdot 10^8 \text{ cm/sec},$$

also für Wasser ca. $4 \cdot 10^6$ cm/sec, während die beobachtete Reißgeschwindigkeit nur 1 cm beträgt. Das Zerreißen beim Rollen findet also *viel* früher statt, als im Spalte die Grenze Poiseuillescher Strömung erreicht ist.

Ist der Reißrotor die für Zerreißen maßgebende physikalische Größe, so lassen sich schließlich noch einige interessante Schlüsse ziehen. In Verallgemeinerung des konkreten untersuchten Falles ist dann zu erwarten, daß die Strömung zwischen Parallelplatten stets beim Erreichen des Strömungsrotors $P_R$ irgendeine Unstetigkeitsgrenze, Zerreißen o. dgl. zeigen wird. Als mittlere Grenzgeschwindigkeit $u_T$ dieser Unstetigkeitsgrenze folgt dann aus der Kombination von (III) mit (4) für Strömung zwischen Parallelplatten des Abstandes $\delta$

$$u_T = \frac{1310}{\eta} \cdot \delta$$

oder, indem man rückwärts $\delta$ durch $2r/z$ ersetzt, als Grenzgeschwindigkeit in Rohren vom Radius $r$

$$u_T = \frac{2620}{\eta \cdot z} \cdot r .$$

Mit wachsendem $r$ steigt also $u_T$ und fällt $u_C$; für

$$r = \eta \sqrt{\frac{z}{2{,}62 \cdot d}}$$

wird

$$u_T = u_C = 1000 \sqrt{\frac{2{,}62}{z \cdot d}} \text{ cm/sec},$$

für kleinere Radien ist $u_C > u_T$, für größere dagegen $u_T > u_C$.

Schließlich gilt dann auch noch die einfache Beziehung

$$u_C \cdot u_T = \frac{2{,}62 \cdot 10^6}{d \cdot \varkappa},$$

welche weder $r$ noch $\eta$ enthält.

### Zusammenfassung.

Rollt eine nicht zu schwach gekrümmte Kugel ($\varrho$ zwischen 10 und 100 cm) auf einer ebenen Platte und befindet sich eine Flüssigkeit zwischen beiden, so zerreißt diese bei Steigerung der Rollgeschwindigkeit hinter der Berührungsstelle.

An Stelle der fortlaufenden Bewegung einer Kugel wird die harmonisch pendelnde einer Kugellinse zugrunde gelegt; die Anwendung eines sehr schweren Antriebpendels ließ ohne störende Dämpfung eine Registrierung zu. Im einzelnen ermöglichte die Versuchsanordnung ferner leicht Veränderungen in der Schwingungsdauer (nach Metronomprinzip) der Belastung des Auflagepunktes der Linse (durch Zusatzreitergewichte) und der Flüssigkeitsfüllung an dieser Stelle (durch einfaches vorübergehendes Abheben). Auch das Auswechseln verschieden gekrümmter Linsen war leicht auszuführen.

Die Messungen ergaben:

I. Wird einerseits ein vorzeitiges Reißen infolge von Staub o. dgl. im Spaltraume, andererseits ein Zerreißverzug vermieden (dies ist in angegebener Weise erkennbar), so tritt das Reißen recht gesetzmäßig bei bestimmter „*Reißrollgeschwindigkeit* $V_R$“ ein.

$V_R$ erwies sich für jede Flüssigkeit als unabhängig von dem Gasgehalte, der Linsenkrümmung und der Linsenbelastung; für verschiedene Flüssigkeiten gilt angenähert Gleichung (I): $V_R \cdot \eta = 0{,}00714$, worin $\eta$ den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit in Dyn . sec/cm$^2$ bedeutet, $V_R$ in cm/sec.

II. Das Zerreißen findet an Orten statt, wo die „Reißspaltdicke $\delta_R$“ einen bestimmten Wert besitzt.

$\delta_R$ erwies sich für jede Flüssigkeit als unabhängig vom Gasgehalte, von der Linsenkrümmung und der Linsenbelastung; der Wert von $\delta_R$ verschiedenster Flüssigkeiten ist nahe der gleiche; es gilt Gleichung (II): $\delta_R = 5{,}44 \cdot 10^{-6}$ cm.

III. Als Grund des Zerreißens ist wohl das Überschreiten eines bestimmten Wertes des Strömungsrotors, des „*Reißrotors* $P_R$" innerhalb der Flüssigkeit anzusehen; es gilt nach Gleichung (III): $P_R \cdot \eta = 7860$ g/cm . sec$^2$.

Für den Augenblick des Zerreißens rechnet sich der innere *Flüssigkeitsdruck am Reißorte* $\Pi_R$ zu $(1 - 1{,}125 \cdot \varrho\,\frac{1}{2})$ Atmosphären; $\varrho$ bedeutet den Krümmungsradius der rollenden Linse. Bei schwach gekrümmten Linsen nimmt also $\Pi_R$ sehr große negative Werte an. Wohl infolge hiervon findet schließlich an sehr schwach gekrümmten Linsen ($\varrho > 100$ cm) ein *Abreißen* der Flüssigkeit von Linse oder Platte statt, noch ehe der Reißrotor so groß geworden ist, daß ein *Zerreißen* der Flüssigkeit im vorangehenden Sinne eintritt.

Dresden, den 25. Januar 1918.
Physik. Institut d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 31. Januar 1918.)

## 2. *Die thermische Ausdehnung regulär kristallisierender fester Körper; von E. Grüneisen.*

1. In meinen letzten Mitteilungen[1]) über die Theorie des festen Zustandes hatte ich als thermisches Ausdehnungsgesetz, zunächst nur für einatomige Elemente, die Gleichung abgeleitet

$$\frac{v_T - v_0}{v_0} = \frac{E}{Q_0\left[1 - k\frac{E}{Q_0}\right]}, \tag{1}$$

wo $E$ den Inhalt des Volumens $v$ an molekularer Schwingungsenergie, also

$$E = \int_0^T C_v\, dT,$$

$Q_0$ und $k$ aber Konstanten bedeuten. Und zwar ist $Q_0$ der Grenzwert, dem das Verhältnis von Molekularwärme zu Ausdehnungskoeffizient bei sinkender Temperatur zustrebt, also

$$Q_0 = \left(\frac{C_v}{\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}}\right)_{T=0},$$

und $k$ ist eine reine Zahl, die mit der in der Theorie des festen Zustandes bedeutsamen Zahl

$$\gamma = -\frac{d\log\nu_m}{d\log v} = -\frac{v(\partial v/\partial T)_p}{C_v(\partial v/\partial p)_T} \tag{2}$$

zusammenhängen sollte durch die Beziehung

$$k = \gamma + \tfrac{2}{3}. \tag{3}$$

Eine Prüfung der Gleichung (1) an den für Kupfer, Platin und Diamant vorliegenden Beobachtungen fiel im ganzen befriedigend aus. Es zeigte sich nämlich, daß die Volum-

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**. p. 257. 1912; Referat auf dem 2. Solvay-Kongreß in Brüssel 1913.

vermehrung beim Diamant, wo das Korrektionsglied in [ ] noch nicht in Frage kommt, einigermaßen proportional dem Energieinhalt erfolgt, und daß bei den Metallen das Korrektionsglied der Form nach genügt, um den schnelleren Anstieg des Volumens gegenüber dem Energieinhalt darzustellen. Dem Absolutwerte nach war der theoretisch nach (3) berechnete Wert von $k$ etwas zu niedrig, was in der beschränkten Gültigkeit der Theorie bei höheren Temperaturen ausreichende Erklärung findet.

Hinsichtlich der theoretischen Begründung der Gleichung (1) will ich hier nur wiederholen, daß die Proportionalität zwischen $v - v_0$ und $E$ als Grenzgesetz für tiefe Temperaturen aus dem Nernstschen Wärmetheorem mit Notwendigkeit folgt für alle festen Körper, deren Molekularwärme durch eine einzige Funktion von $\nu/T$, z. B. durch die Debyesche, darzustellen ist[1]); daß jedoch in dem Korrektionsglied, welches, kurz gesagt, daher rührt, daß die dritte Ableitung der inneren potentiellen Energie nach dem Volumen nicht verschwindet, speziellere Annahmen stecken, bezüglich deren ich auf meine frühere Arbeit verweise.

2. Den Anlaß, auf dies Thema zurückzukommen, bietet mir eine neuere Arbeit von Valentiner und Wallot[2]), in der wertvolle Messungen über die thermische Ausdehnung von Platin, Iridium, Rhodium, Silicium, Flußspat und Pyrit mitgeteilt werden, die dadurch besonderen Wert haben, daß die Ausdehnung in sehr kleinen Temperaturstufen von nur 20° nach der Interferenzmethode verfolgt wurde, daß also nahezu der *wahre* Ausdehnungskoeffizient bei der Mitteltemperatur beobachtet wurde. Das Beobachtungsmaterial ist mithin zur Prüfung der Theorie besonders geeignet, und in der Tat haben Valentiner und Wallot bereits selbst eine solche Prüfung vorgenommen. Wenn ich dies gleichwohl noch einmal tue, so geschieht es, weil ich mit der Art und Weise, wie die Verfasser ihre Messungen verwertet haben, nicht einverstanden bin.

Zwar stimme ich darin mit Valentiner und Wallot überein, daß das von ihnen untersuchte „geschmolzene" Silicium eine vollständige Ausnahme von der Theorie der thermischen Ausdehnung bildet, da ein negativer Ausdehnungskoeffizient,

1) Vgl. Verh. d. D. Physik. Ges. **13.** p. 426. 1911.
2) S. Valentiner u. J. Wallot, Ann. d. Phys. **46.** p. 837. 1915.

wie er für Si bei −170° C gefunden wurde, sich selbst dann nicht erklären lassen dürfte, wenn die Molekularwärme etwa durch $\Sigma F(\nu/T)$ mit verschiedenen $\nu$ darzustellen wäre. Dieser Gedanke würde zunächst naheliegen, weil die Debyesche Theorie für Si keineswegs sehr gut stimmt. Zwischen 20° und 50° abs. finden Nernst und Schwers[1]) die Debyesche Funktion genügend mit $\beta\nu_m = 492$. Mit steigender Temperatur wächst aber die Molekularwärme langsamer an. Ältere Messungen[2]) in höherer Temperatur ergaben $\beta\nu_m = 640—660$. Vorläufig ist also die Annahme berechtigt, daß Si auch hinsichtlich der Debyeschen Theorie eine Ausnahme bildet.[3]) Besondere Verhältnisse beim Si werden auch dadurch angedeutet, daß Fizeau, ebenfalls für geschmolzenes Si, einen dreimal größeren Ausdehnungskoeffizienten findet als Valentiner und Wallot. Aus dem Fizeauschen Werte berechnet sich eine Grenzfrequenz für die Atomwärme, die mit der von Nernst und Schwers gefundenen annähernd übereinstimmt.[4])

Bei den fünf anderen untersuchten Substanzen aber, Pt, Ir, Rh, $CaF_2$, $FeS_2$, für welche die Gültigkeit der Debyeschen Theorie mit mehr oder weniger Annäherung teils sehr wahrscheinlich, teils bereits erwiesen ist, komme ich zu einem anderen Resultate als Valentiner und Wallot. Diese haben versucht, den Ausdehnungskoeffizienten einfach der Nernst-Lindemannschen Funktion für $C_v$ proportional zu setzen. Es ist ihnen das mit mäßigem Erfolge gelungen, aber nur mit Werten von $\nu$, die erheblich größer sind, als die auf anderen Wegen erhaltenen. Auch weisen die Verfasser mit Recht darauf hin, daß eine Extrapolation ihrer Formeln nach oben oder unten zu erheblichen Fehlern führen müsse. So ist schließlich der Gesamteindruck, den man beim Lesen der Abhandlung von Valentiner und Wallot gewinnt, der, daß die neuere Theorie der thermischen Ausdehnung fester Körper doch nur in sehr rohen Umrissen stimmt.[5]) In der Tat würde

1) W. Nernst u. F. Schwers, Berl. Sitzungsber. p. 355. 1914.

2) Vgl. F. Koref, Physik. Zeitschr. **13.** p. 183. 1912.

3) Obwohl es im kubischen System kristallisiert.

4) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39.** p. 294. 1912.

5) So hat denn auch Weinstein aus der Arbeit Valentiners und Wallots sich die Meinung gebildet, daß deren Beobachtungen sich einer Gleichung von der Form (1) nicht hinreichend anpassen lassen. M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. **51.** p. 465. 1916; **52.** p. 203 u. 506. 1917.

die Darstellung des Ausdehnungskoeffizienten durch eine Debyesche Funktion mit einem neuen, empirisch zu bestimmenden $\nu_m$-Werte jede Bedeutung für die jetzige Theorie einbüßen. Man muß verlangen, daß das für den Energieinhalt maßgebende $\nu_m$ auch die thermische Ausdehnung bei hinreichend tiefen Temperaturen charakterisiert.

Als ich die Beobachtungen von Valentiner und Wallot einer Prüfung an der Theorie unterwarf, ergab sich, daß der für die Theorie ungünstige Schluß, zu dem die Verfasser gekommen sind, von zwei Ursachen herrührt, nämlich einmal von der Verwendung der Nernst-Lindemannschen statt der Debyeschen Funktion, die in dem in Betracht kommenden Temperaturgebiete bei $CaF_2$ und $FeS_2$ bereits stark abweichende Werte gibt, ferner aber von der Vernachlässigung des Korrektionsgliedes in Gleichung (1). Im folgenden möchte ich nun das Ergebnis meiner Rechnungen über die Gültigkeit von Gleichung (1) mitteilen. Dabei habe ich außer dem Beobachtungsmateriale von Valentiner und Wallot alle Versuche in höheren und niederen Temperaturen herangezogen, die mir zur Prüfung der Formel geeignet und ausschlaggebend schienen. So sind außer Pt, Ir, $CaF_2$, $FeS_2$ noch behandelt worden: Diamant, Gold, Aluminium, Kupfer. Für Diamant ist die Rechnung bereits früher mitgeteilt, aber nur an wenig zugänglicher Stelle. Die Beobachtungen Valentiners und Wallots an Rhodium habe ich nicht verwertet, weil sie offenbar so unsicher sind, daß sie sich zu einer Entscheidung über die Gültigkeit der Theorie nicht eignen.

3. Zunächst mögen einige Bemerkungen über die von mir angewandte Rechenmethode gemacht werden. Da es sich um die Darstellung *linearer* Ausdehnungen handelt, habe ich nicht nach Gleichung (1) gerechnet, sondern nach

$$\frac{l_T - l_0}{l_0} = \frac{E}{3 Q_0 \left[1 - k \frac{E}{Q_0}\right]}. \tag{1a}$$

Hierbei wird zweifellos für $k$ ein etwas zu kleiner Wert eingesetzt, was aber keine wesentliche Rolle spielen dürfte. Mit dieser Gleichung (1a) wurden, wenn die Ausdehnung nur in größeren Temperaturstufen beobachtet ist, die *mittleren* Ausdehnungskoeffizienten zwischen zwei Temperaturen $T_1$ und $T_2$ gewonnen, nämlich

$$(4)\qquad \overline{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}} = \frac{1}{T_2 - T_1}\left\{\frac{E_2}{3Q_0\left[1 - k\frac{E_2}{Q_0}\right]} - \frac{E_1}{3Q_0\left[1 - k\frac{E_1}{Q_0}\right]}\right\}.$$

Lagen Beobachtungen in kleinen Temperaturstufen vor, so wurde der *wahre* Ausdehnungskoeffizient bei der mittleren Temperatur berechnet nach der aus (1a) durch Differenzieren abgeleiteten Formel

$$(5)\qquad \frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T} = \frac{\partial E/\partial T}{3Q_0\left[1 - k\frac{E}{Q_0}\right]^2}.$$

Für $E$ und $\partial E/\partial T$ wurden die von Debye in den Gleichungen (9) und (10) seiner Arbeit[1]) für $U$ und $C$ abgeleiteten Funktionen eingesetzt. Die Werte für $E$ in Gleichung (4) wurden in jedem Einzelfalle neu berechnet, die für $\partial E/\partial T$ bzw. $C$ konnten mit ausreichender Genauigkeit einer graphischen Darstellung von $C$ als Funktion von $T/\beta\nu_m$ entnommen werden.

Hier muß noch eine Bemerkung eingeschoben werden, welche sich auf die in Gleichung (5) vorzunehmende Differentiation von $E$ nach $T$ bezieht. Diese soll bei konstantem Drucke geschehen, damit links der Ausdehnungskoeffizient herauskommt. Sie ergibt gleichwohl im Zähler auf der rechten Seite nicht $C_p$, wie das bei oberflächlicher Betrachtung scheinen möchte[2]), sondern einen zwischen $C_p$ und $C_v$ liegenden Betrag, dessen Differenz gegen $C_v$ einen mit steigender Temperatur immer kleiner werdenden Bruchteil von $C_p - C_v$ ausmacht. Indem wir also für $\partial E/\partial T$ oben den Debyeschen Ausdruck für $C_v$ einsetzen, flachen wir die theoretische Kurve in mittleren Temperaturen etwas ab.

Was die Konstanten der Formeln (4) und (5) anbetrifft, nämlich $\nu_m$, $Q_0$ und $k$, so sind für sie von vornherein Werte bzw. Näherungswerte bekannt. Die Frequenz $\nu_m$ darf nach meiner Auffassung überhaupt nicht willkürlich gewählt werden, sondern muß mit der für die spezif. Wärme charakteristischen Frequenz übereinstimmen. In Fällen, wo der Verlauf der spezif. Wärme mit der Temperatur noch nicht beobachtet

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **39.** p. 789. 1912.

2) $E$ ist nämlich nicht die gesamte mit der Temperatur veränderliche innere Energie, sondern nur die Schwingungsenergie. Näheres hierüber vgl. Ann. d. Phys. **39.** p. 280. 1912.

ist, stehen die bekannten Formeln zur Berechnung von $\nu_m$ zur Verfügung[1]), aus denen man wohl stets einen guten Näherungswert wird ableiten können. — Für $Q_0$ erhält man einen Näherungswert, wenn man das Verhältnis von Molekularwärme zu Volumausdehnungskoeffizient bei Zimmertemperatur bildet. Es wird meist um einige Prozent zu klein sein. — Die Konstante $k$ soll nach Gleichung (3) um $^2/_3$ größer sein als die Zahl $\gamma$, deren Betrag für regulär kristallisierende feste Körper zwischen 1,5 und 3 zu liegen pflegt[2]), soweit dies bisher beurteilt werden kann. Im Mittel verlangt die Theorie also für $k$ den Wert 3. Durch Probieren können $Q_0$ und $k$ den Beobachtungen leicht besser angepaßt werden. Bisweilen genügt aber der theoretische Wert, wie sich unten zeigen wird.

**Einatomige Elemente.**

4. Wir kommen nunmehr zu den Rechnungsergebnissen an einatomigen Elementen (Tabb. 1—6).

Da wo für ein und denselben Stoff Messungen verschiedener Beobachter vereinigt sind, läßt sich die Formel bisweilen nicht so gut den Beobachtungen anpassen, wie es die Meßgenauigkeit erwarten ließe. In solchen Fällen dürften die verschiedenen Stoffproben etwas verschiedene Ausdehnungskoeffizienten besitzen, wenigstens da, wo es sich um kristallinisches und verschieden bearbeitetes Material handelt. Wie sich z. B. beim Platin der Ausdehnungskoeffizient und seine Veränderlichkeit mit der Temperatur von Probe zu Probe ändern kann, haben Scheel und Heuse[3]) gezeigt. Im allgemeinen kann man wohl sehr zufrieden sein, wenn die Formel den Ausdehnungskoeffizienten über ein großes Temperaturgebiet hin auf ca. 1 Proz. richtig wiedergibt.

*Diamant.* — Die interessanteste Prüfung der Theorie gestattet zweifellos der Diamant (Tab. 1). Für ihn liegt außer Fizeaus Messung die neue, unter Röntgens[4]) Leitung vor-

1) Zusammenstellung bei C. E. Blom, Ann. d. Phys. **42.** p. 1397. 1913.

2) Vgl. E. Grüneisen, 2. Conseil de Physique Solvay, Brüssel 1913; Ann. d. Phys. **39.** p. 273. 1912.

3) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. D. Physik. Ges. **9.** p. 449. 1907; vgl. ferner die Angaben über Pt und Pd bei E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33.** p. 33. 1910.

4) W. C. Röntgen, Münch. Sitzungsber. p. 381. 1912.

Tabelle 1.

Diamant: $\beta\nu_m = 1860$; $Q_0 = 457000$ g-cal.

| $\Delta T$ | $\Delta l$ in $\mu$ | | ber.—beob. |
|---|---|---|---|
| | ber. | beob. | |
| 84,8/194,1 | 0,067 | 0,075 | − 008 |
| 84,8/273,2 | 0,249 | 0,247 | + 002 |
| 84,8/296,2 | 0,333 | 0,331 | + 002 |
| 84,8/328,0 | 0,473 | 0,471 | + 002 |
| 84,8/351,1 | 0,591 | 0,597 | − 006 |

| $\Delta T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ | | ber.—beob. |
|---|---|---|---|
| | ber. | beob. | |
| 84,8/194,1 | 0,16 | 0,18 | − 02 |
| 194,1/273,2 | 0,61 | 0,58 | + 03 |
| 273,2/296,2 | 0,97 | 0,97 | ± |
| 296,2/328,0 | 1,17 | 1,17 | ± |
| 328,0/351,1 | 1,37 | 1,45 | − 08 |

genommene Untersuchung A. Dembowskas vor, deren Originalbeobachtungen in Tab. 1 eingetragen sind. Die aus der spezif. Wärme von Nernst und Lindemann[1]) ermittelte Grenzfrequenz ist sehr hoch ($\beta\nu_m = 1860$), so daß die bei der Ausdehnungsmessung verwendeten Temperaturintervalle in einen Bereich der Debyeschen Funktion für $C_v$ führen, der unterhalb des Wendepunktes in der bekannten Kurvendarstellung der Funktion liegt und zum guten Teil mit dem Gebiete des $T^3$-Gesetzes zusammenfällt, welches zwischen 0° und 155° abs. auf weniger als 1 Proz. gelten sollte. Die hohe Grenzfrequenz hat weiter zur Folge, daß das Korrektionsglied in Gleichung (1) bis 351° hinauf noch nicht in Frage kommt.

Ich habe Rechnung und Beobachtung in zweierlei Weise zum Vergleich gestellt. Im ersten Teil der Tabelle sind die an dem 3,758 mm dicken Diamanten direkt gefundenen Längenänderungen in $\mu$ aufgeführt, woraus erhellt, daß im tiefsten Intervalle die gemessene Längenänderung nur ca. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$-Interferenzstreifenbreite ausmacht; im zweiten Teile die von Röntgen ebenfalls gegebenen mittleren Ausdehnungskoeffizienten in den aufeinanderfolgenden Temperaturinter-

1) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Berl. Sitzungsber. p. 1160. 1912.

vallen. Bei beiden Darstellungsweisen springt der zweifellos vorhandene und die Theorie im ganzen bestätigende Parallelismus zwischen Rechnung und Beobachtung in die Augen. Gleichwohl sind an den Enden des Beobachtungsgebietes Abweichungen vorhanden, die vielleicht nicht durch Beobachtungsfehler erklärbar sind. Sie erscheinen um so unbefriedigender, als es Röntgen gelungen ist, die Beobachtungen durch die einfache Thiesensche Exponentialformel mit dem Exponenten 2,47 erheblich besser wiederzugeben. Gleichwohl darf man sich durch diesen Erfolg nicht täuschen lassen. Auch bei Metallen ist es mir früher gelungen, mittels der Thiesenschen Formel Längenänderungen über ein großes Temperaturgebiet bis $-190^{\circ}$ C herab gut darzustellen. Berechnet man aber nach dieser Formel die *wahren* Ausdehnungskoeffizienten bei $-190^{\circ}$, so kommt man zu Zahlen, die viel zu hoch sind, wie sich aus den neueren Messungen ergibt.[1]) Ähnlich liegt es wahrscheinlich auch hier beim Diamant. An den Enden der durch die Formeln dargestellten Gebiete dürften die nach Thiesen berechneten wahren Ausdehnungskoeffizienten viel stärkere Fehler ergeben, als die nach Formel (5) berechneten. Denn die Thiesensche Formel findet weder nach unten Anschluß an das $T^3$-Gesetz, dessen Ungültigkeit anzunehmen man sich heute kaum mehr entschließen wird, noch stellt sie nach oben den Wendepunkt dar, an dessen Vorhandensein für Diamant auch kaum zu zweifeln ist, denn für viele andere feste Körper kennen wir den charakteristischen Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten oberhalb des Wendepunktes.

Vorläufig läßt sich allerdings nicht entscheiden, ob Versuchsfehler oder etwa kleinere systematische Abweichungen der Debyeschen Funktion von dem wahren Änderungsgesetze der Atomwärme die in Tab. 1 bleibenden Differenzen verursachen. Weitere Versuche wären hier sehr erwünscht.

*Platin.* — Die Beobachtungen zwischen $96^{\circ}$ und $284^{\circ}$ stammen von Valentiner und Wallot, die zwischen 289/329 und 329/373 von Scheel[2]), die übrigen in hoher Temperatur von Holborn und Day.[3]) — Aus der Atomwärme ist die

1) Vgl. weiter unten das Beispiel des Kupfers; ferner Valentiner und Wallot, l. c. p. 857.

2) K. Scheel, Verh. d. D. Physik. Ges. 9. p. 3. 1907.

3) L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. 4. p. 104. 1901.

Tabelle 2.

Platin: $\beta\nu_m = 230$; $Q_0 = 231000$ g-cal; $k = 4{,}8$.

| $T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. | $\Delta T$ | $\overline{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 96,2 | 6,62 | 6,66 | −04 | 289/329 | 8,85 | 8,95 | −10 |
| 139,2 | 7,64 | 7,57 | +07 | 329/373 | 9,02 | 9,11 | −09 |
| 190,9 | 8,24 | 8,16 | +08 | 289/523 | 9,18 | 9,23 | −05 |
| 217,2 | 8,42 | 8,28 | +14 | 523/773 | 9,87 | 9,84 | +03 |
| 225,9 | 8,48 | 8,42 | +06 | 773/1023 | 10,60 | 10,52 | +08 |
| 247,1 | 8,60 | 8,57 | +03 | 1023/1273 | 11,38 | 11,1—11,4 | |
| 267,2 | 8,70 | 8,74 | −04 | | | | |
| 283,6 | 8,76 | 8,85 | −09 | | | | |

Grenzfrequenz noch nicht genau bestimmt worden. Der den Ausdehnungsmessungen angepaßte Wert $\beta\nu_m = 230$ stimmt mit den bisher bekannten Näherungswerten gut überein. Der theoretische Wert von $k$ [nach Gleichung (3)] wäre 3,1, während die Beobachtungen erfordern 4,8. Hiermit wird aber eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung für das ganze Intervall von 96°—1273° abs. erzielt. Den bei 217,2° beobachteten Wert 8,28 halten Valentiner und Wallot selbst für zu niedrig um 0,10, so daß hier nur eine Differenz r.—b. = +0,04 übrig bleiben würde.

*Iridium.* — Die Beobachtungen von 98°—283° stammen von Valentiner und Wallot, die bei 1445°, 1696° und 1924° von Holborn und Valentiner[1]), ebenso der mittlere Ausdehnungskoeffizient 295/2003; die beiden anderen Intervalle von mir.[2]) — Die Grenzfrequenz $\nu_m$ ist noch nicht aus der Atomwärme bestimmt worden. Der Wert $\beta\nu_m = 283$ stimmt gut mit dem früher[3]) aus dem Grenzverhältnis von Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient, $Q_0$, geschätzten Wert überein. — Da für Iridium die Kompressibilität nicht gemessen ist, sind auch $\gamma$ und $k$ aus den Gleichungen (2) und (3) nicht berechenbar. Immerhin kann man sagen, daß der den Beobachtungen genügende Wert von $k$ etwa doppelt so groß ist, als er theoretisch zu vermuten ist. In Anbetracht des sehr ausgedehnten Temperaturbereiches ist die Wiedergabe der

1) L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**. p. 16. 1907.
2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**. p. 33. 1910.
3) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**. p. 294. 1912.

Tabelle 8.

Iridium: $\beta\nu_m = 283$; $Q_0 = 307000$ g-cal; $k = 6{,}5$.

| $T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. | $\Delta T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 98,0 | 4,44 | 4,43 | +01 | 90/290 | 5,77 | 5,71 | +06 |
| 132,3 | 5,27 | 5,22 | +05 | 290/373 | 6,62 | 6,58 | +04 |
| 209,2 | 6,09 | 5,85 | +24 | 295/2003 | 8,66 | 8,75 | −09 |
| 229,0 | 6,22 | 6,19 | +03 | | | | |
| 266,5 | 6,40 | 6,38 | +02 | | | | |
| 283,0 | 6,46 | 6,72 | −26 | | | | |
| 1445 | 9,3$_5$ | 9,2 | +1$_5$ | | | | |
| 1696 | 10,1 | 10,1 | ± | | | | |
| 1924 | 10,9 | 10,8 | +1 | | | | |

Beobachtungen durch die Formeln (1) bzw. (4) und (5) recht gut. Die größeren Differenzen bei 209,2° und 283,0° erklären sich zweifellos durch Beobachtungsfehler.[1])

Als Ausdehnungskoeffizient bei 18° ergibt sich $6{,}50 \cdot 10^{-6}$, das ist das Mittel zwischen dem früher von mir und dem von Valentiner und Wallot abgeleiteten Werte und stimmt mit Benoîts Wert 6,47 fast überein.

*Kupfer.* — Die wahren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 103° und 283° sind von Dorsey[2]) beobachtet, die mittlere Dehnung im Intervall 20,4/80,5 stammt von Ch. L. Lindemann[3]), ist aber wegen der dort vernachlässigten Dehnung des Quarzglases nach Scheel und Heuse[4]) korrigiert. Die weiteren Beobachtungen stammen von Henning[5]) (82/289) und Dittenberger[6]) (289/773). — Die gewählte Grenzfrequenz $\beta\nu_m = 325$ ist den für die Atomwärme gefundenen Werten[7]) naheliegend. — Der Wert $k = 2{,}8$ stimmt mit dem theoretisch geforderten 2,6 fast überein.

---

1) Vgl. Valentiner u. Wallot, l. c. p. 854.
2) H. G. Dorsey, Phys. Rev. **25.** p. 98. 1907.
3) Ch. L. Lindemann, Physik. Zeitschr. **12.** p. 1197. 1911.
4) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. D. Physik. Ges. **16.** p. 1. 1914.
5) F. Henning, Ann. d. Phys. **22.** p. 631. 1907.
6) W. Dittenberger, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. **46.** p. 1532. 1902.
7) Vgl. hierzu W. H. Keesom u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. of Leiden Nr. 147.

Tabelle 4.

Kupfer: $\beta v_m = 325$; $Q_0 = 120000$ g-cal; $k = 2{,}8$.

| $T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. | $\Delta T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 103 | 10,6 | 10,4 | + 2 | 20,4/80,5 | 4,0 | 3,8 | + 2 |
| 123 | 12,1 | 12,1 | ± | 82/289 | 14,0 | 14,2 | − 2 |
| 143 | 13,1 | 13,1 | ± | 289/523 | 17,4 | 17,2 | + 2 |
| 163 | 13,9 | 14,4 | − 5 | 523/648 | 18,7 | 18,6 | + 1 |
| 183 | 14,5 | 14,7 | − 2 | 648/773 | 19,5 | 19,6 | − 1 |
| 203 | 15,0 | 15,0 | ± | | | | |
| 223 | 15,4 | 15,9 | − 5 | | | | |
| 243 | 15,8 | 16,1 | − 3 | | | | |
| 263 | 16,0 | 16,1 | − 1 | | | | |
| 283 | 16,3 | 16,3 | ± | | | | |

Die Darstellung der Beobachtungen durch die Formeln (4) und (5) ist hier beim Kupfer nicht voll befriedigend. Zwar sind die größeren Abweichungen gegen die Dorseyschen Zahlen als Versuchsfehler anzusehen, wie bei graphischer Darstellung sofort ersichtlich ist. Aber auch im zweiten Teile der Tabelle, bei den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 82° und 773° sind Abweichungen vorhanden, die vielleicht größer als die Beobachtungsfehler und jedenfalls systematisch sind. In früheren Arbeiten hatte ich bereits das Kupfer als Beispiel für Formel (1) behandelt und dabei auf Kosten der Übereinstimmung im Intervall 82/289 $Q_0 = 124000$, $k = 3{,}5$ gewählt, wodurch die Ausdehnung in hoher Temperatur, sogar bis 898° sehr gut dargestellt wird[1]). Die Hinzuziehung der Dorseyschen Beobachtungen hat mich nun aber doch veranlaßt, $Q_0$ niedriger zu wählen, wodurch die Henningsche Beobachtung mit viel geringerem Fehler dargestellt wird, die Dittenbergerschen aber systematische Abweichungen erhalten.

Bemerkenswert ist, daß sich die Thiesensche Exponentialformel den Beobachtungen von Henning und Dittenberger besser anpassen läßt, als Formel (1), wie ich früher zeigte.[2]) Berechnet man aber nach der scheinbar so guten Thiesenschen Formel den wahren Ausdehnungskoeffizienten bei 103°,

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**. p. 287. 1912.
2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**. p. 39. 1910.

so erhält man 12,4 statt des beobachteten 10,4, also bereits ein völliges Versagen, wie es bei Formel (1) nach tiefen Temperaturen hin niemals vorkommen wird, falls der feste Körper nicht zu den erklärten Ausnahmen der Theorie gehört.

Tabelle 5.

Aluminium: $\beta\nu_m = 381$; $Q_0 = 86100$ g-cal; $k = 2{,}7$.

| $T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. | $\Delta T$ | $\overline{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 103 | 12,7 | 13,6 | −9 | 20,4/80,8 | 4,0 | 2,8 | +1,2 |
| 133 | 16,0 | 15,9 | +1 | 82/289 | 18,38 | 18,42 | −0,04 |
| 173 | 18,7 | 18,6 | +1 | 289/523 | 24,50 | 24,44 | +0,06 |
| 213 | 20,5 | 19,9 | +6 | 523/648 | 27,0 | 29,7 | −2,7 |
| 253 | 21,6 | 21,6 | ± | 648/773 | 28,6 | 29,8 | −1,2 |

*Aluminium.* — Die Beobachtungen von Ayres und Simpson[1]) bei 133°, 173°, 213° und 253° sind gemittelt. Bei 103° hat Simpson 15,3 gefunden, welcher Wert offenbar sehr unrichtig ist, so daß ich hier nur den von Ayres beobachteten — 13,6 — aufgeführt habe. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten sind beobachtet von Ch. L. Lindemann (20,4/80,8°, aber korrigiert nach Scheel und Heuse), Henning (82/289), Dittenberger (289/773). — Der Wert $\beta\nu_m = 381$ ist von Nernst und Schwers[2]) aus der spezif. Wärme abgeleitet worden, für $k$ genügt der theoretische Wert 2,7 bis 523° abs. vollkommen. Das Versagen oberhalb 523° teilt Formel (1) mit allen anderen bisher versuchten Formeln. Hier scheint eine molekulare Zustandsänderung stattzufinden, wie schon Dittenberger schloß.

Von den Beobachtungen in tiefer Temperatur dürften die bei 103° und 213° sowie die von Lindemann mit größeren Fehlern behaftet sein. Immerhin erkennt man, daß der starke Abfall des Ausdehnungskoeffizienten durch Formel (1) ziemlich richtig wiedergegeben wird. Ich zweifle nicht, daß spätere genauere Messungen sie noch besser bestätigen werden.

1) Vgl. Shearer, Phys. Rev. **20**. p. 53. 1905.
2) l. c.

Tabelle 6.

Gold: $\beta\nu_m = 190$; $Q_0 = 145000$ g-cal; $k = 3{,}0$.

| $T$ | $\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r. – b. | $\Delta T$ bzw. $T$ | $\overline{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r.—b. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 103 | 11,7 | 11,8 | – 1 | 83/290 | 13,2 | 13,2 | ± |
| 123 | 12,4 | 12,3 | + 1 | 290/373 | 14,4 | 14,3 | + 1 |
| 143 | 12,8 | 12,7 | + 1 | | | | |
| 163 | 13,1 | 13,0$_5$ | + 0$_5$ | 323 | 14,4 | 14,4 | ± |
| 183 | 13,4 | 13,3 | + 1 | 373 | 14,6 | 14,6 | ± |
| 203 | 13,6 | 13,7 | – 1 | 573 | 15,5 | 15,5 | ± |
| 223 | 13,7$_5$ | 14,1$_5$ | – 4 | 773 | 16,4 | 16,3 | + 1 |
| 243 | 13,9 | 14,2 | – 3 | | | | |
| 263 | 14,0 | 14,3 | – 3 | | | | |
| 283 | 14,1 | 14,4 | – 3 | | | | |
| 323 | 14,4 | 14,5 | – 1 | | | | |

*Gold.* — Die Beobachtungen stammen von Dorsey (103° bis 288°), Fizeau (323°) und mir (83/290 und 290/373). Die anschließenden Zahlen (323° bis 773°) sind den Beobachtungen von A. Müller[1]) bzw. der von ihm angegebenen Interpolationsformel entnommen. — Die benutzte Grenzfrequenz hat den auch sonst vermuteten Wert. Für $k$ ist der Wert 3,0 eingesetzt (theoretisch 3,6). Die Formel schließt sich den Beobachtungen von Dorsey in tiefer Temperatur, sowie denen von Fizeau, Müller und mir gut an, während Dorseys Zahlen für 223° bis 288° aus der Reihe der übrigen etwas herausfallen.

**Mehratomige regulär kristallisierende Körper.**

5. Die Untersuchungen von Nernst, Eucken, Schwers u. a. haben bekanntlich zu dem interessanten Ergebnis geführt, daß die Molekularwärmen regulär kristallisierender $n$-atomiger Verbindungen sich vielfach durch die Debyesche Funktion für $n \,.\, C_v$ mit einer einzigen Grenzfrequenz gut darstellen lassen. Im besonderen folgt Flußspat nach Eucken und Schwers[2]) der Debyeschen Funktion mit $\beta\nu_m = 474$ im ganzen Temperaturgebiet von 17,5°—328° abs. mit bemerkenswerter Genauigkeit. Weniger gut ist die Darstellung der Beobachtungen beim Pyrit ($\beta\nu_m = 645$), wo systematische Abweichungen von über 10 Proz. vorkommen.

1) A. Müller, Physik. Zeitschr. 17. p. 29. 1916.
2) A. Eucken u. F. Schwers, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 578. 1913.

Nach der von Born[1]) neuerdings gegebenen Theorie der Kristallgitter brauchten die Verhältnisse bei den oben genannten Substanzen nicht so einfach zu liegen, wie es tatsächlich der Fall zu sein scheint. Die strenge Theorie würde z. B. für Flußspat ergeben, daß die Molekularwärme sich zusammensetzt aus drei Debyeschen Funktionen und zwei × drei Einsteinschen Funktionen. Für letztere wären als Frequenzen die beiden Reststrahl-Eigenfrequenzen einzusetzen, während die Grenzfrequenzen der Debyeschen Funktionen aus den Elastizitätskonstanten berechenbar sein sollten. Allgemein ausgedrückt, hätten wir also für mehratomige Kristalle zu erwarten

$$C_v = \sum_a F_a\left(\frac{\nu_a}{T}\right) . \tag{6}$$

Wenn trotzdem empirisch gefunden wird, daß häufig eine einzelne Funktion $F$ die Molekularwärme innerhalb der Versuchsfehler wiedergibt, so könnte das von seiten der Theorie nur als ein Zufall angesehen werden.[2])

Was ergibt sich nun theoretisch für den Ausdehnungskoeffizienten dieser Kristalle?

Wie früher[3]) gezeigt wurde, folgt aus (6) unter Annahmen, die in tiefer Temperatur erlaubt sind, zunächst nur

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \sum_a \frac{1}{\nu_a}\left(\frac{\partial \nu_a}{\partial p}\right)_T F_a\left(\frac{\nu_a}{T}\right) .$$

Es besteht also nur dann Proportionalität zwischen Ausdehnungskoeffizient und Molekularwärme, wenn alle Frequenzen $\nu_a$ bei äußerer Druck- bzw. Volumänderung die gleiche relative Veränderung erfahren, so daß alle Faktoren $1/\nu\ \partial\nu/\partial p$ untereinander gleich sind und als gemeinsamer Faktor vor $\Sigma$ treten. Ob dies für einen mehratomigen Kristall der Fall ist, läßt sich von vornherein nicht sagen. Wahrscheinlich

1) M. Born, Dynamik der Kristallgitter. p. 72ff. B. G. Teubner 1915.

2) Allerdings scheint mir die Sachlage hier noch nicht geklärt zu sein, denn es gelingt nicht, wie ich mich überzeugt habe, die Bornsche Theorie unter Anwendung der Rubensschen Reststrahlfrequenzen mit der beobachteten Molwärme des Flußspats in Einklang zu setzen. Die Fehler der Darstellung bleiben viel größer als bei Euckens Rechnung mit einer einzelnen Debyeschen Funktion.

3) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. p. 426. 1911.

gibt hier die Frage nach der Koppelungsfestigkeit zwischen den verschiedenen Atomen den Ausschlag.[1])

Wenn sich aber für einen mehratomigen Kristall herausstellt, daß die Molwärme tatsächlich durch eine einzige Funktion von $\nu/T$ darzustellen ist, so folgt, daß auch der Ausdehnungskoeffizient in tiefer Temperatur nahezu proportional der Molwärme wachsen bzw. Formel (1) gültig sein muß. Dies haben auch Valentiner und Wallot angenommen und deshalb ihre Versuche gerade auf Flußspat und Pyrit ausgedehnt. Nach dem oben Gesagten wäre für $CaF_2$ die Gültigkeit von Formel (1) zu erwarten, für $FeS_2$ jedoch könnten größere Abweichungen auftreten.

In den Tabb. 7 und 8 habe ich meine Rechnungen an diesen Kristallen nach Formel (1) bzw. (5) mitgeteilt. Als

Tabelle 7.

Flußspat: $\beta v_m = 474$; $Q_0 = 309000$ g-cal; $k = 5{,}5$.

| $T$ | $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial T} \cdot 10^6$ ber. | beob. | r. — b. | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| 94,4 | 7,10 | 7,17 | −07 | Valentiner u. Wallot |
| 124,9 | 10,42 | 10,26 | +16 | ,, |
| 157,3 | 13,09 | 13,02 | +07 | ,, |
| 186,9 | 14,83 | 14,65 | +18 | ,, |
| 209,8 | 15,93 | 16,04 | −11 | ,, |
| 231,4 | 16,80 | 16,78 | +02 | ,, |
| 255,6 | 17,62 | 17,58 | +04 | ,, |
| 278,6 | 18,30 | 18,53 | −23 | ,, |
| 313,0 | 19,22 | 19,12 | +10 | Fizeau |

Grenzfrequenzen wurden die von Eucken und Schwers aus der Molekularwärme abgeleiteten eingesetzt. Die $k$-Werte wurden empirisch bestimmt. Sie sind, gerade so wie für Pt und Ir, höher, als nach Formel (3) zu vermuten wäre. Es scheint fast, daß ein Zusammenhang zwischen den Konstanten $Q_0$ und $k$ besteht, in dem Sinne, daß feste Körper mit großem $Q_0$ — also geringer Wärmeausdehnungsfähigkeit — auch große $k$-Werte besitzen. Das Hauptergebnis der Rechnung ist, daß

1) E. Grüneisen, 2. Conseil de physique Solvay, Brüssel 1913.

Tabelle 8.

Pyrit: $\beta\nu_m = 645$; $Q_0 = 556000$ g-cal; $k = 4{,}65$.

| $T$ | $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial T}\cdot 10^6$ ber. | beob. | r. — b. | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| 108,0 | 2,88 | 2,95 | −07 | Valentiner u. Wallot |
| 129,7 | 4,00 | 3,92 | +08 | ,, |
| 155,0 | 5,15 | 5,16 | −01 | ,, |
| 214,8 | 7,22 | 7,09 | +13 | ,, |
| 237,4 | 7,77 | 7,73 | +04 | ,, |
| 269,7 | 8,41 | 8,43 | −02 | ,, |
| 313,0 | 9,10 | 9,08 | +02 | Fizeau |

sich keine Notwendigkeit ergab, andere Grenzfrequenzen zu wählen, als die aus der Molwärme bestimmten, während Valentiner und Wallot bei Benutzung der Nernst-Lindemannschen Formel und ohne Zuziehung des Korrektionsgliedes gezwungen waren, für $CaF_2$ $\beta\nu_m = 539$, für $FeS_2$ $\beta\nu_m = 694$ zu setzen, um die Beobachtungen möglichst gut wiederzugeben.

Es ist möglich, daß die in Tabb. 7 und 8 bleibenden Differenzen r.—b. als systematisch anzusehen sind, besonders beim Pyrit, und so andeuten, daß die Annahme einer einzigen Debyeschen Funktion für $C_v$ nicht ausreicht.

6. Zusammenfassend ist zu sagen, daß nach den mitgeteilten Beispielen nicht allein die einatomigen festen Elemente, sondern auch die regulär kristallisierenden Verbindungen, deren Molwärmen sich durch die Debyesche Funktion mit einer einzigen Grenzfrequenz darstellen lassen, im wesentlichen dem Gesetz der thermischen Ausdehnung folgen, wie es durch Gleichung (1) gegeben ist. Die Aufklärung gewisser Abweichungen, insbesondere beim Diamant, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Ferner ist zuzugeben, daß die Notwendigkeit, die Konstante $k$ bisweilen über den theoretischen Wert zu erhöhen, die Gleichung (1) für den Bereich *höherer* Temperaturen zu einer empirischen Interpolationsformel stempelt. Nach tiefen Temperaturen hin nimmt sie jedoch infolge ihrer theoretischen Begründung an Sicherheit zu.

(Eingegangen 23. Februar 1918.)

## 3. *Über die scheinbare Gestalt des Himmelsgewölbes;* *von H. Dember und M. Ulbe.*

(Abdruck aus den Berichten der Mathemat.-Phys. Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, Bd. 69, 30. April 1917.)

§ 1.

Zu den merkwürdigsten Eindrücken, welche die subtropische Atmosphäre macht, gehört die gegenüber unseren Breiten auffallende, größere Höhe des Himmelsgewölbes. Diesen subjektiven Eindruck zahlenmäßig zu kontrollieren, ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Halbiert man durch *Schätzung* den *Bogen* Zenit-Horizont und *mißt* darauf mit einem geeigneten Instrument den *Winkel* Horizont-Auge-Geschätzter Halbierungspunkt, so ergeben sich Winkelwerte, die kleiner sind als $45^0$, welcher Wert zu erwarten wäre, wenn uns der Himmel als Halbkugel erscheinen würde. Der Himmel macht auf uns einen um so gedrückteren Eindruck, je kleiner dieser Winkel gefunden wird.

Nach Gauß ist die mehr oder weniger „stirnwärts erhobene Blickrichtung“[1]) die Ursache für die anscheinend verschiedene Größe der Himmelskörper in verschiedener Höhe über dem Horizont; der Mond z. B. sieht am Horizont größer aus als in seinem Kulminationspunkt, während exakte mikrometrische Messungen das Gegenteil ergeben. Diese Verschiedenheit ist eine Folge davon, daß der Erdradius gegen den Mondradius nicht zu vernachlässigen ist (1 : 60,3). Die Veränderung der Blickrichtung wird jetzt allgemein auch zur Erklärung der Abweichung der Gestalt des Himmelsgewölbes von der Halbkugelform angenommen. Danach wäre das Gedrücktsein des Himmelsgewölbes durch eine eigenartige Konstruktion

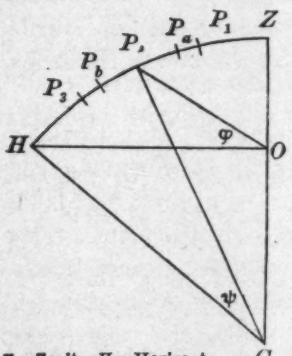
1) S. Pernter u. K. Exner, Meteorologische Optik, p. 42. 1910. Hier ist auch die Literatur über den Gegenstand zu finden.

unseres Sehapparates oder durch einen besonderen psychologischen Vorgang bedingt.

Daß selbst ein kombinierter anatomisch-psychologischer Umstand nicht der ausschlaggebende Grund sein kann, dafür spricht die einfache, stets beobachtete Tatsache, daß der sternenklare Nachthimmel beträchtlich weniger gedrückt erscheint als der klare Taghimmel. In den Subtropen ist die Empfindung eines gedrückten Gewölbes in einer sternenklaren Nacht überhaupt nicht vorhanden, obgleich auch hier die Schätzungen keine vollständige Halbkugelform ergeben. Der Unterschied zwischen Tag- und Nachthimmel weist schon darauf hin, daß auch atmospbärisch-optische Umstände einen wesentlichen Einfluß ausüben; andrerseits wird durch unsere Beobachtungen gezeigt, daß sich das scheinbare Himmelsgewölbe in den Subtropen der Form nach mehr der Halbkugel nähert als in höheren Breiten.

§ 2.

Es ist üblich, das Himmelsgewölbe als Kugelkalotte darzustellen. Eine solche Form angenommen, läßt sich leicht eine Beziehung zwischen dem Höhenwinkel $\varphi$ (vgl. Fig. 1) des Halbierungspunktes des Bogens Zenit-Horizont und dem Zentriwinkel $\psi$ des halben Bogens Zenit-Horizont ableiten, die zur Prüfung der Annahme einer Kugelkalotte dienen kann.




*Z* = Zenit, *H* = Horizont, *O* = Standort des Beobachters.

Fig. 1.

Diese Abhängigkeit schreibt Drobisch[1]) in der Form

$$\cos^3\psi - {}^3/_4(1 - {}^1/_3\,\mathrm{tg}^2\varphi)\cdot\cos\psi = {}^1/_4(1 - \mathrm{tg}^2\varphi).$$

Setzt man darin

$$\psi = b\cos z$$

und

$$b^2 = 1 - {}^1/_3\,\mathrm{tg}^2\varphi,$$

so erhält man die rechnerisch bequeme Lösung

1) W. H. Drobisch, Verhandlgn. d. Ges. d. Wiss. zu Leipzig Math.-phys. Klasse. p. 109. 1854.

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} b = \dfrac{2}{\cos\varphi}\sqrt{{}^1/_3\cos(30^\circ+\varphi)\cos(30^\circ-\varphi)}, \\ \cos 3z = \dfrac{\cos 2\varphi}{b^3\cos^3\varphi}, \\ \cos\psi = b\,\cos z. \end{cases}$$

Eine Schätzung der Lage des Halbierungspunktes $P_3$ des Bogend $\overset{\frown}{HZ}$ läßt sich bei einiger Übung gut auf 1 bis 2 Grad Genauigkeit erreichen, desgleichen eine Vierteilung und die etwas schwierige Drittelung.

Gehört zu dem Bogen $\overset{\frown}{HZ}$ der Zentriwinkel $2\psi$ und teilt man am Himmel durch Schätzung den Bogen $\overset{\frown}{HZ}$ in $n$ gleiche Teile, z. B. $\overset{\frown}{ZP_1}$, $\overset{\frown}{P_1P_2}$, $\overset{\frown}{P_2P_3}$, $\overset{\frown}{P_3H}$, so besteht für den Höhenwinkel $\varphi_k$, der dem $k$ten Teil, vom Zenit aus gezählt, entspricht, die Beziehung

$$\text{(II)}\qquad \operatorname{tg}\varphi_k = \frac{2\sin\left(\frac{n+k}{n}\psi\right)\sin\left(\frac{n-k}{n}\psi\right)}{\sin\left(\frac{2k}{n}\psi\right)}.$$

Hierin ist für $\psi$ der Wert einzusetzen, welcher sich nach der Schätzung der Höhe $\varphi$ des Halbierungspunktes mit Hilfe der Formeln (I) berechnen läßt. Ein Vergleich der so ermittelten Werte von $\varphi_k$ mit den Winkelwerten, welche nach ausgeführter Schätzung der Lage der Teilpunkte auf dem Bogen $\overset{\frown}{HZ}$ gemessen worden sind, erlaubt dann über die Richtigkeit der Kugelhauben-Annahme zu urteilen. Die Messungen der Höhe der geschätzten Lage des Halbierungspunktes des Bogens Horizont-Zenit bilden ein Maß für die Empfindung des Gedrücktseins.

§ 3.

Reimann[1]) findet aus 16 in Deutschland aufgeführten Beobachtungen am völlig heiteren Tageshimmel im Mittel den Wert 22° für die Höhe des Halbierungspunktes an Stelle von 45°. Bei völlig heiterem Nachthimmel mit Mondschein 26,55°, ohne Mondschein 29,95°. Ältere Messungen von Robert Smith und Kämtz liegen bei 22° und 23° für den klaren Taghimmel.

Die folgenden Tabellen (Nr. 1 bis 6) geben Beobachtungen wieder, die wir im Jahre 1916 an verschiedenen Orten und in

1) S. Pernter und K. Exner p. 7.

verschiedenen Höhen auf der Insel Teneriffa ausgeführt haben. Als Winkelmeßinstrument diente ein mit Visiervorrichtung versehener Pendelquadrant (ohne Analysator), wie ihn die Herren Busch und Jensen[1]) zum Aufsuchen neutraler Punkte konstruiert haben. Die Schätzungen sind stets so vorgenommen worden, daß der Kopf gerade so weit aus der normalen Lage nach hinten geneigt wurde, bis der Zenit eben sichtbar war

Tabelle 1.

Sternenklarer Nachthimmel ohne Mondschein.

| Tag 1916 | Ort | Beobachter | Geschätzter Wert für $P_2$ | Gewicht | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 26. 4. | Güimar 300 m ü. d. M. | U | 38,1° | 6 | |
| „ | „ | D | 40,8 | 6 | |
| 30. 5. | „ | U | 40,1 | 4 | Ganzer Himmel mit Haidingers Büscheln bedeckt |
| „ | „ | D | 38,5 | 4 | |
| 3. 6. | „ | U | 37,9 | 10 | Horizont diesig |
| „ | „ | D | 41,5 | 10 | „ |
| 9. 6. | Izaña 2300 m ü. d. M. | D | 39,5 | 4 | Nicht ganz klar |
| „ | „ | Sr. Cerón | 39,0 | 2 | „ |
| „ | „ | U | 41,0 | 1 | „ |
| 22. 6. | Güimar | D | 41,5 | 10 | Horizont sehr scharf |
| „ | „ | U | 42,9 | 10 | „ |
| 21. 10. | Vilaflor 1500 m ü. d. M. | D | 35,0 | 2 | |
| „ | „ | U | 34,5 | 1 | |

und zwar gerade nur so lange Zeit (etwa 1 Sek.), wie zur schätzungsweisen Festlegung des Zenits unbedingt erforderlich ist. Dann ist, indem das Auge die geschätzte Höhenlage am Himmel fixierte, diese mit dem Pendelquadranten gemessen worden.

Als Mittel aus diesen 70 Beobachtungen ergibt sich 40,1°; ein Wert, der 10,15° über dem von Reimann gefundenen liegt.

1) F. Busch und Ch. Jensen, Tatsachen und Theorien der atmosphärischen Polarisation. Hamburg 1911. p. 292.

## Tabelle 2.

**Sternenklarer Nachthimmel mit Mondschein.**

| Tag 1916 | Ort | Beobachter | Geschätzter Wert für $P_2$ | Gewicht | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 12. 7. | Güímar | U | 37,3° | 10 | |
| „ | „ | D | 34,2 | 4 | |
| 13. 7. | „ | U | 35,1 | 10 | |
| 16. 7. | „ | D | 38,1 | 10 | Horizont diesig |
| „ | „ | U | 38,9 | 10 | „ |
| 2. 10. | Vilaflor | D | 35,0 | 3 | Vorher Südwetter[1]) Mondhalo |
| 11. 10. | „ | U | 35,7 | 10 | |
| | | | Mittel 36,72° | | |

## Tabelle 3.

**Dämmerung.**

| Tag 1916 | Ort | Beobachter | Geschätzter Wert für $P_2$ | Gewicht | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 22. 2. | Güímar | U | 29,2° | 10 | |
| „ | „ | D | 26,1 | 10 | |
| „ | „ | A. D. | 31,1 | 5 | |
| 23. 2. | „ | U | 35,2 | 10 | Einzelne Cumuli |
| „ | „ | D [mit Brille (— 2 D)] | 30,46 | 8 | „ [2]) |
| „ | „ | D [ohne Brille] | 30,56 | 8 | „ |
| 14. 3. | „ | D | 33,1 | 10 | |
| 30. 4. | „ | D | 32,6 | 10 | |
| 22. 6. | „ | U | 39,6 | 10 | Auffallend klar |
| „ | „ | D | 32,6 | 10 | |
| | | | Mittel 32,17° | | |

Die Werte der Tabelle 4 haben deutlich die Tendenz, im Sommer höher zu liegen als im Winter und im Frühjahr, eine Erscheinung, für welche es vorläufig schwierig ist, eine plausible

1) Bei Südwetter (tiempo del sur) bringt Wind vom afrikanischen Festland große Hitze und außerordentliche Trockenheit.

2) S. Penter vermutet, daß auch die Kurzsichtigkeit einen Einfluß auf die Schätzungen ausübe; aus diesen Beobachtungen geht das Gegenteil hervor.

Tabelle 4.

Klarer Tageshimmel.

| Tag 1916 | Stunde | Ort | Beobachter | Geschätzter Wert für $P_2$ | Gewicht | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22. 2. | $9^h$ 25 v. | Güímar | D | 29,4° | 6 | am Horizont Wolken |
| „ | $10^h$ v. | „ | U | 29,2 | 10 | „ |
| 23. 2. | $12^h$ m. | „ | U | 30,1 | 10 | |
| 14. 3. | | „ | D | 29,0 | 10 | Himmel streifig, aber sichtig |
| 15. 3. | $5^h$ 25 n. | „ | D | 28,6 | 7 | |
| 17. 3. | $4^h$ 40 n. | „ | D | 29,2 | 7 | klar; Horizont verschwommen |
| 27. 3. | $6^h$ 5 n. | „ | D | 28,1 | 8 | sehr klar |
| 29. 3. | | „ | D | 28,8 | 9 | im Horizont Wolken, sonst klar |
| 25. 4. | $7^h$ v. | „ | U | 29,4 | 10 | |
| 27. 4. | $5^h$ 30 n. | „ | U | 34,6 | 10 | klar; vorher Cirren |
| „ | $5^h$ 40 n. | „ | D | 31,4 | 10 | „ |
| 28. 4. | $7^h$ v. | „ | U | 30,5 | 10 | |
| 29. 5. | $6^h$ 15 n. | „ | U | 38,1 | 10 | Haidingersche Bündel gut sichtbar; über dem Meer einzelne Cumuli |
| „ | $6^h$ 20 n. | „ | D | 35,1 | 8 | |
| 30. 5. | $6^h$ 30 n. | „ | U | 33,1 | 10 | sehr klar |
| „ | $6^h$ 40 n. | „ | D | 34,6 | 10 | „ |
| 2. 6. | $6^h$ n. | „ | D | 30,7 | 10 | |
| „ | $6^h$ 10 n. | „ | U | 33,6 | 10 | |
| 4. 6. | $5^h$ n. | „ | D | 35,2 | 10 | |
| „ | $5^h$ 10 n. | „ | U | 35,4 | 10 | |
| 9. 6. | | Izaña | D | 30,0 | 1 | Horizont diesig |
| „ | | „ | Sr. Cerón | 29,5 | 2 | „ |
| 20. 6. | $5^h$ 45 n. | Güímar | D | 31,5 | 10 | |
| „ | $5^h$ 55 n. | „ | U | 34,5 | 10 | |
| 23. 6. | $12^h$ m. | „ | D | 32,0 | 2 | Sonnenhöhe = 85° |

Mittel 32,03°

Erklärung zu geben. Der gleiche Gang tritt jedoch auch in den Messungen Reimanns[1]) hervor.

Eine weitere Reihe von Messungen der Höhe des geschätzten Halbierungspunktes hat Herr Kapitän Vieth in dankenswerter Weise im Hafen von Sa. Cruz während der Monate Februar bis April 1916 und zwar mit Hilfe eines Sextanten bei meist klarem Wetter ausgeführt. Das Gesamtmittel aus seinen an 19 Tagen angestellten Beobachtungen errechnet sich zu 33,6°. Es liegt also nur 1,6° höher als das unsrige für den klaren Tageshimmel.

1) Vgl. S. Pernter u. K. Exner p. 8.

Tabelle 5.

Bedeckter Himmel.

| Tag 1916 | Stunde | Ort | Beobachter | Geschätzter Wert für $P_2$ | Gewicht | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3. 3. | $5^h$ 45 n. | Orotava 80 m | U | 29,9° | 5 | Orotava-Tal gleichmäßig mit Passatwolke bedeckt. |
| „ | $6^h$ n. | desgl. am Meer | U | 29,9 | 5 | |
| 4. 3. | $9^h$ v. | La Costa 100 m | U | 29,6 | 10 | |
| „ | $9^h$ 10 v. | „ | U | 29,9 | 10 | |
| 24. 3. | $5^h$ 35 n. | Güimar | D | 25,2 | 8 | Cirren |
| 22. 4. | — | „ | D | 29,5 | 10 | Bis zu 20° über dem Horizont Cirren, dann frei. |

Mittel 28,96°

§ 4.

Unter Benutznng der in § 2 gegebenen Drobischschen Gleichungen haben wir durch Schätzung von Vierteln und Dritteln untersucht, ob die geschätzten Werte der Bruchteile des Himmelsbogens Horizont-Zenit derjenigen Kugelkalotte entsprechen, die sich mit Hilfe des geschätzten Bogenhalbwertes ($\varphi$) errechnet. In der folgenden Tabelle 6 sind die gefundenen und berechneten Werte aufgeführt.

In dieser Tabelle bedeutet, wie sich auch aus der Fig. 1 erkennen läßt, $P_2$ die geschätzte Lage des Halbierungspunktes, $P_1$ des 1. Viertels vom Zenit aus gezählt und $P_3$ des 3. Viertels, $P_a$ des 1. Drittels und $P_b$ des 2. Drittels. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß es sich bei allen diesen Beobachtungen um Schätzungen handelt, ist eine große Übung und strenge Objektivität des Beobachters zu fordern, ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte eine erstaunlich gute und wir sind geneigt, die in einigen Fällen gefundenen Abweichungen von der Kalottenform eher in äußeren Verhältnissen, die auf uns gewirkt haben, zu suchen, als in der Unzulänglichkeit der mathematischen Darstellung. Tagsüber stört bei längeren Beobachtungsreihen die Blendung durch das Sonnenlicht und die Helligkeit des Meeres, das unsern Horizont bildete; nachts ist es schwierig, sich bei der schätzungsweisen Festlegung der Teil-

Tabelle 6.

| Tag 1916 | Stunde | Ort | Beobachter | Geschätzte Werte für $P_1$ | $P_2$ | $P_3$ | $P_a$ | $P_b$ | Berechnete Werte für $P_1$ | $P_2$ | $P_3$ | $P_a$ | $P_b$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 24. 3. | — | Gülmar | D | 48,2° | 25,2° | 11,5° | | | 49,5° | 25,2° | 10,6° | ← | | Bedeckter Himmel |
| 27. 3. | 6h 5 n. | | D | 60,1 | 28,1 | 12,3 | | | 52,9 | 28,1 | 11,9 | | | |
| 29. 3. | — | | D | 58,9 | 28,8 | 13,5 | | | 53,7 | 28,8 | 12,2 | | | |
| 25. 4. | 7h 0 v. | | U | 53,7 | 29,4 | 10,3 | | | 54,4 | 29,4 | 12,5 | | | |
| 27. 4. | 5h 30 n. | | U | 55,5 | 34,6 | 14.7 | | | 59,5 | 34,6 | 15,4 | | | |
| „ | 5h 40 n. | | D | 60,2 | 31,4 | 13,8 | | | 56,4 | 31,4 | 13,6 | | | |
| 2. 6. | 6h 0 n. | | D | 55,1 | 30,7 | 12,8 | | | 55,8 | 30,7 | 13,2 | | | |
| „ | 6h 10 n. | | U | 52,9 | 33,6 | 15,3 | | | 58,6 | 33,6 | 14,8 | | | |
| 4. 6. | 5h 0 n. | | D | 59,4 | 35,2 | 17,0 | | | 60,1 | 35,2 | 15,7 | | | |
| „ | 5h 10 n. | | U | 55,4 | 35,4 | 17,5 | | | 60,2 | 35,4 | 15,8 | | | |
| 20. 6. | 5h 45 n. | | D | 58,4 | 31,5 | 12,2 | | | 56,6 | 31,5 | 13,6 | | | |
| „ | 5h 55 n. | | U | 59,0 | 34,5 | 14,9 | | | 59,7 | 34,5 | 15,5 | | | |
| 22. 6. | Nacht | | U | | 42,9 | | 52,2° | 27,0° | | 42,9 | | 58,3° | 28,0° | |
| „ | „ | | D | | 41,5 | | 55,6 | 30,2 | | 41,5 | | 57,1 | 26,8 | |

punkte von einer Beirrung durch zufällig in der Nähe dieser Punkte befindliche hellere Fixsterne frei zu machen. Zur Unterstützung und Kontrolle der Beobachtungen haben wir deshalb bei vielen Meßreihen zu dem einfachen Mittel gegriffen, die vorher geschätzte Lage des Halbierungspunktes resp. Drittelpunktes durch Visieren über eine etwa 1 m vom Auge entfernte Drahtspitze unter Festhaltung unseres Standortes am Himmel festzulegen, wodurch es erleichtert wird, mit dem Augenmaß die übrigen Teilpunkte zu finden. Um die Beeinflussung der Schätzung während einer Meßreihe durch die schon gefundenen Winkelwerte zu vermeiden, wurden diese nicht vom Beobachter abgelesen und notiert, sondern vom danebenstehenden Mitarbeiter. Außerdem fanden wir es bei den Tagesbeobachtungen ratsam, jede einzelne Schätzung unter einem anderen Azimut auszuführen; nachts ist der Azimutwechsel wegen der Beeinflussung durch die Sterne unerläßlich.

§ 5.

Eine gute Vorstellung von dem Grade des Gedrücktseins des Himmelsgewölbes erhält man durch die Zahl, welche das Verhältnis der Entfernung Beobachter-Horizont zur Entfernung Beobachter-Zenit angibt.

Aus Fig. 1 folgt, wie man nach Verbindung von $H$ mit $Z$ leicht sieht

$$\overline{OH} : \overline{OZ} = \operatorname{ctg} \psi : 1,$$

wo sich der Winkel $\psi$ aus der Gleichung (I) unter Verwendung des durch die Schätzung gewonnenen Halbierungswinkels $\varphi$ errechnen läßt. In der folgenden Tabelle 7 haben wir einige berechnete Werte von ctg $\psi$ mit den zugehörigen Halbierungswinkeln $\varphi$ zusammengestellt und in der Fig. 2 die entsprechenden Kugelkalotten gezeichnet.

Tabelle 7.

| | | $\varphi$ | ctg $\psi$ |
|---|---|---|---|
| Mittlerer Nacht-Himmel | in Deutschland nach Reimann | 30° | 2,36 |
| „ Tages- „ | | 22 | 3,55 |
| „ Nacht- „ | auf Teneriffa | 40,10 | 1,40 |
| „ Tages- „ | | 32,03 | 2,14 |
| Höchster Nacht- „ | | 42,90 | 1,12 |

Diese Zahlen zeigen die merkwürdigen Beziehungen: Höhe des Nachthimmels in Deutschland: Höhe des Tageshimmels in Deutschland = 1,50, für das gleiche Verhältnis resultiert auf Teneriffa 1,53, weiter liegen die Halbierungspunkte der Gewölbe in Teneriffa in beiden Hauptfällen ~ 10° höher als die entsprechenden in Deutschland.

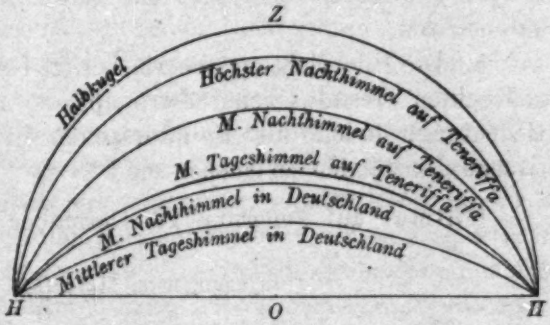



Fig. 2.

Es ist uns bis heute noch nicht gelungen, für die Differenz von 3 bis 5°, die zwischen unseren höchsten Nachthalbwerten und dem der vollständigen Halbkugel besteht, eine zufriedenstellende, durch Beobachtungen gestützte Erklärung zu finden. Somit bleibt auch immer noch die Möglichkeit, daß die Blickrichtungstheorie eine, wenn auch nur sekundäre Rolle spielt. Die in den Zahlen

der Tabellen 1 bis 7 liegenden Unterschiede sprechen andrerseits deutlich für einen großen Einfluß der atmosphärischen-optischen Umstände. Die Tagesschätzungen Reimanns zeigen geradeso wie die unsrigen gegenüber den Nachtschätzungen einen Unterschied von 9 bis 10°, der durch die Blickrichtungstheorie nicht erklärbar ist. Ebensowenig kann eine solche es verständlich machen, warum alle Mittelwerte in den Subtropen etwa 10° höher liegen. Selbst die verschiedenartigsten ungeübten Beobachter, wenn sie nur ein leidlich geschultes Augenmaß besaßen, haben nie Werte geschätzt, die mehr als 5° von unseren Mittelwerten abweichen.

### § 6. Zusammenfassung.

Aus unseren Beobachtungen folgt:

1. Die Helligkeit des Himmels übt einen bedeutenden Einfluß auf eine scheinbare Höhe aus (Bestätigung der Beobachtungen Reimanns).

2. Das Himmelsgewölbe erscheint in den Subtropen höher als in Deutschland.

3. Die Gestalt des Gewölbes weicht in mondscheinlosen, hervorragend klaren Nächten nur wenig von der vollständigen Halbkugelform ab.

4. Die Kugelkalotte gibt eine gute Darstellung der scheinbaren Form.

5. Die Blickrichtungstheorie besitzt für die Erklärung der gedrückten Gestalt, wenn überhaupt, so nur eine sekundäre Bedeutung, indem die Hauptursachen in atmosphärisch-optischen Umständen zu suchen sind.

Güímar auf Teneriffa, 18. Dezember 1916.

(Eingegangen 8. März 1918.)

## 4. *Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers.* (*Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit der Herren Vegard und Schjelderup*); von *Clemens Schaefer und Martha Schubert.*

Unter dem obigen Titel haben die Herren Vegard und Schjelderup eine Abhandlung in diesen Annalen[1]) veröffentlicht, zu der wir zwei Bemerkungen machen möchten. Die erste betrifft die Rolle des Kristallwassers, die zweite Frage nach der Existenz einer $SO_4$-Gruppe.

### I.

Nachdem die genannten Autoren in der Einleitung die bisherige Unsicherheit über die Rolle des Kristallwassers betont haben, kommen sie (p. 159) zu folgendem Ergebnis: „Ein besonders wichtiges Resultat der gemachten Analyse (mit Röntgenstrahlen nach der Braggschen Methode)[2]) der Alaune ist der Nachweis, *daß es nicht möglich ist, die beobachteten Spektren ohne Zuhilfenahme des Kristallwassers zu erklären. Das Wasser geht als Bestandteil des Raumgitters hinein, gerade wie die übrigen Bestandteile der Alaune. . . .*“[3])

Mit diesem Resultat stimmen wir ganz überein, *aber es ist nicht neu, sondern von uns in einer Arbeit: „Zum optischen Verhalten des Kristallwassers“*[4]) bereits 1916 ausgesprochen worden. Freilich gelangten wir auf Grund einer ganz andern Methode dazu: Wir haben im ultraroten Spektrum die bei etwa 3,2 $\mu$ gelegene Reflexionsbande des Wassers untersucht und nachge-

1) L. Vegard u. H. Schjelderup, Ann. d. Phys. 54. p. 146. 1917.
2) ( ) von uns hinzugefügt.
3) Von uns durch Kursivschrift hervorgehoben.
4) C. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 50. p. 389. 1916.

wiesen, daß sie in ein- bzw. zweiachsigen Kristallen sich in zwei bzw. drei Komponenten spaltet, die im ersten Falle den ordinären bzw. extraordinären Schwingungen, im zweiten bzw. den Schwingungen parallel den Achsen des größten, mittleren und kleinsten Brechungsexponenten entsprechen. Das Wasser ist also dichroitisch bzw. trichroitisch und zwar ist die hier auftretende Anisotropie genau vom Charakter der Anisotropie des Kristalls. Wir haben unser Resultat a. a. O. folgendermaßen formuliert:

*„Das Kristallwasser ist in optisch anisotropen Kristallen selbst anisotrop, in den einachsigen Kristallen einachsig, in den zweiachsigen Kristallen zweiachsig. Auch der Charakter der Doppelbrechung des Kristalls prägt sich der Eigenschwingung des Kristallwassers auf. Das Kristallwasser fügt sich also vollkommen in die Symmetrie des Kristalles ein.*

*Der durch die Einordnung des Wassers in dem Kristall entstehende Di- bzw. Trichroismus des Kristallwassers beweist gleichzeitig die Anordnung der $H_2O$-Gruppe in Raumgittern.“*

Unsere Abhandlung ist den Herren Vegard und Schjelderup scheinbar unbekannt geblieben, weshalb wir diesen Hinweis und diese Prioritätsreklamation nicht für überflüssig halten.

Natürlich ist es an sich sehr erfreulich, daß nach zwei ganz verschiedenen Untersuchungsmethoden unabhängig dasselbe Resultat gefunden wird. Auf die Frage, wie weit übrigens die Resultate der Herren Vegard und Schjelderup wirklich als beweiskräftig angesehen werden müssen, wird in II. etwas eingegangen werden. Übrigens sei erwähnt, daß auf Grund unserer Abhandlung auch die Herren F. Rinne[1]) und Johnsen[2]) der Auffassung beigetreten sind, daß das Kristallwasser im Raumgitter eingeordnet sei. Schließlich sei hinzugefügt, daß unsere Ergebnisse in einer demnächst erscheinenden Dissertation von Frl. K. Brieger vollkommen bestätigt und erweitert worden sind; dort ist auch ein Zeolith untersucht.

---

1) F. Rinne, Beiträge zur Kenntnis des Feinbaus der Kristalle; Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie 2. p. 63 u. 64. 1916.

2) Johnsen, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 14. p. 117ff. 1917. Die dortigen Angaben über unsere Arbeit sind übrigens in mehrfacher Hinsicht nicht ganz korrekt und verbesserungsbedürftig.

## II.

Die Herren Vegard und Schjelderup geben ein Strukturmodell der Alaune an. Eine genaue kritische Nachprüfung desselben ist mangels der erforderlichen Daten nicht mit Sicherheit möglich, deshalb tragen die folgenden Bemerkungen einen gewissermaßen provisorischen Charakter, insofern sie ein Bedenken geltend machen, das uns aufstieß und das wir nicht selbst beseitigen konnten. Eine Rückäußerung der Herren Vegard und Schjelderup wäre deshalb sehr erwünscht.

Das erwähnte Bedenken ist folgendes: Durch frühere Messungen von uns, die unter dem Titel: „Kurzwellige ultrarote Eigenfrequenzen der Sulfate und Karbonate" in diesen Annalen[1]) erschienen sind, ist sichergestellt, daß bei allen Sulfaten die $SO_4$-Gruppe *im wesentlichen unverändert* bleibt. Dies geht aus der fast vollkommenen Konstanz der dieser Gruppe zukommenden Eigenschwingung bei 34 untersuchten Sulfaten (darunter 9 Alaunen) hervor. Das Gleiche folgt übrigens auch für die Karbonate und ist im schönsten Einklange mit den Ergebnissen der Braggs[2]), bei deren Strukturmodell der Karbonate vom Kalkspattypus die $CO_3$-Gruppe charakteristisch herausspringt. Es ist uns nicht gelungen, in dem Vegard-Schjelderupschen Modell eine bestimmte $SO_4$-Gruppe zu erkennen. Dazu kommt folgendes: Bei den vier durch diese Autoren untersuchten Alaunen ist die Kantenlänge des Elementarwürfels $a$ ziemlich konstant, nämlich $a = 12 \cdot 10^{-8}$ cm, ebenso die Kantenlänge $a_0$ des Würfels, den die O-Atome bilden sollen, nämlich $a_0 =$ rund $4{,}10^{-8}$ cm. Dagegen variiert die Kantenlänge $\delta_s$ des Schwefeltetraeders im Modell von $3{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm bis $6{,}60 \cdot 10^{-8}$ cm also um 100 Proz. Das würde aber doch wohl heißen, daß eine im Großen und Ganzen konstante $SO_4$-Gruppe gar nicht vorhanden ist.

Deshalb zweifeln wir vorläufig daran, daß das von Vegard-Schjelderup angegebene Modell richtig ist und möchten annehmen, daß sich aus ihren Messungen auch ein anderes Modell ableiten ließe, gegen das dieses Bedenken nicht erhoben werden kann. Hingewiesen sei übrigens auf eine Zeichnung

---

1) C. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**. p. 283. 1916.
2) *X*-Rays and Crystal-Structue, 2. Aufl. p. 112ff. 1916.

von Rinne in der zitierten Arbeit (Figg. 31a und b, p. 98), die das kristallstereochemische Schema von Anhydrit darstellen soll und in der die $SO_4$-Gruppe schön heraustritt, wie es auch nach unseren Resultaten zu erwarten wäre.

Schließlich möge noch die Bemerkung gestattet sein, daß sich zur Inangriffnahme der hier erörterten Fragen die Untersuchung eines einfacheren Kristalles z. B. des Gipses, mehr empfehlen würde als die der Alaune. Die Anisotropie des ersteren wird reichlich durch seine einfache Struktur aufgewogen. Wir selbst sind während der Kriegszeit aus Mangel an Mitteln nicht in der Lage, eine derartige Analyse mit Röntgenstrahlen durchzuführen; um so erwünschter wäre es uns, wenn von anderer Seite derartige systematische Untersuchungen vorgenommen würden.

Breslau, März 1918.
Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 25. März 1918.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

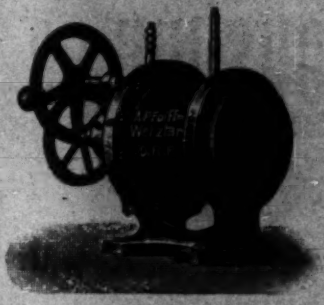
# Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

**Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.**

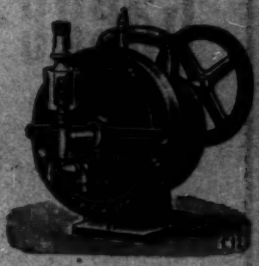
## Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

## Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

**System Pfeiffer, D.R.P.**



**System Gaede, D.R.P. angemeldet**

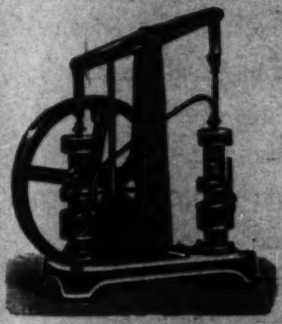


**Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.**

**Neukonstruktionen nach Angabe.**

**Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.**

**Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.**



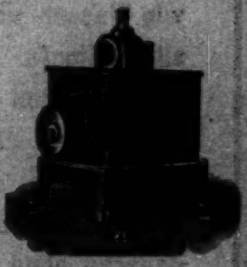
**Alle Arten von Luftpumpen:**

**Trockene rotierende Luftpumpen,**

**Trockene Schieberluftpumpen,**

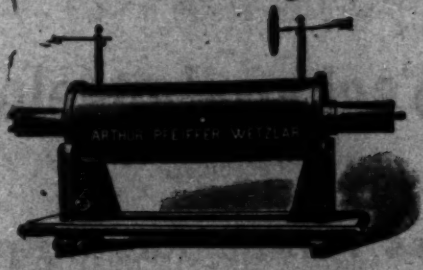
**Quecksilberluftpumpen aller Systeme,**

**Kompressionsluftpumpen.**



## Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

**Eingetragene Fabrik-Marke**




**Induktoren mit Demonstrationsschaltung.**

**Alle Nebenapparate.**

**Listen auf Verlangen!**

# Inhalt.


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | Hermann Wiesinger. Über Erregung elektromagnetischer Schwingungskreise durch Beladen mit magnetischer Energie . | 401 |
| 2. | Gerhard Hettner. Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. (Hierzu Tafel I.) . . . . . | 476 |


Am 20. April d. J. schied in New-York an den Folgen eines schweren langjährigen Darmleidens

**Herr Prof. Ferdinand Braun**

aus dem Leben.

Seine Forschungsarbeiten und Erfindungen bilden wesentliche Bestandteile des Fundaments, auf welchem der stolze Bau der drahtlosen Technik errichtet ist.

1909 krönte der Nobelpreis diese Taten.

Ein tückisches Leiden, durch Operation für einige Jahre gebannt, zerbrach allmählich dieses schaffende Leben.

Sechs Monate nach Kriegsausbruch willfahrte der damals schon schwerkranke Mann unserer Bitte, sich nach den Vereinigten Staaten zu begeben. Klaren Blickes trat er die gefahrvolle Reise an, getrieben ebensosehr von der Liebe zu seinem Lebenswerk, wie von vaterländischem Pflichtgefühl.

Ein Pionier der Wissenschaft und ein bahnbrechender deutscher Erfinder, für uns darüber hinaus der lebensfrohe Freund mit jugendfrischem Herzen, der Edelmensch von einzigartiger Einfachheit des Denkens und Fühlens, schloß er für immer seine klugen, stets in die Zukunft gerichteten Augen.

Sein Name und seine Werke werden weiterleben!

**Gesellschaft für drahtlose Telegraphie System Prof. Braun u. Siemens & Halske G. m. b. H.**

**Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H. Telefunken.**

1918. № 6.

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 55.

## 1. *Über Erregung elektromagnetischer Schwingungskreise durch Beladen mit magnetischer Energie;*

*von Hermann Wiesinger.*

(Göttinger Dissertation.)

Inhalt. I. Einleitung. — II. Orientierende Versuche. — III. Versuche und Messungen mit der Braunschen Röhre. — 1. Apparatur und Methode. — 2. Versuche und ihre Ergebnisse. a) Allgemeiner Verlauf der Schwingungserregung. b) Einfluß der Betriebsspannung $E$ und der Stromstärke $J_0$. c) Einfluß der Kapazität $C_2$ und der Induktivität $L$. d) Einfluß der Unterbrechungsgeschwindigkeit. e) Widerstand $W_1$ und Induktivität $L_1$ vor der Kapazität $C_1$. f) Widerstand $R$ und Induktivität $l$ im Kreise $I$. g) Wirkung von Überbrückungskapazitäten. — IV. Versuche nach der Methode des verschwindenden Öffnungsfunkens. — 1. Methode. — 2. Ergebnisse. — V. Theorie und Zusammenfassung. — 1. Zusammenfassung der letzten Versuche. — 2. Das Zustandekommen eines Öffnungsfunkens. — 3. Der Verlauf an der Unterbrechungsstelle. — 4. Diskussion der Schlußformeln. — 5. Folgerungen der Theorie. — 6. Anwendungen auf den Funkeninduktor. — 7. Zusammenfassung.

### I. Einleitung.

Man kann ein schwingungsfähiges System auf zwei Arten zum Schwingen bringen: indem man ihm die Schwingungsenergie entweder a) in potentieller oder b) in kinetischer Form mitteilt. Für die Erregung der Eigenschwingungen elektro-

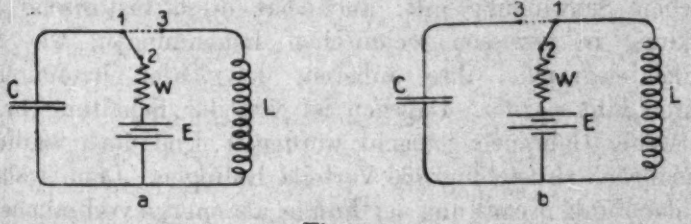



Fig. 1.

magnetischer Systeme ergeben sich damit schematisch folgende beiden Methoden (vgl. Fig. 1): $C$ ist eine Kapazität, $L$ eine Induktivität, $E$ eine Gleichstromquelle, $W$ ein Widerstand. Wird

die ausgezogene Verbindung 1—2 hergestellt, so beladet man das System mit Energie. Und zwar im Falle Fig. 1a seine Kapazität $C$ mit elektrostatischer Energie $\frac{1}{2} C E^2$, im Falle Fig. 1b seine Induktivität $L$ mit magnetischer Energie $\frac{1}{2} L J^2$.

Wird nun die Verbindung 1—2 aufgehoben und die Verbindung 1—3 hergestellt, so pendelt die betreffende Energie in dem $LC$-System mit der Schwingungszeit $T = 2\pi\sqrt{LC}$ zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Zustande hin und her. Wegen des unvermeidlichen Widerstandes der Strombahn klingt die so erregte Schwingung nach einiger Zeit ab.

Falls der Widerstand $W$ groß genug ist, bedingt es nur eine praktisch zu vernachlässigende Störung, wenn im Falle a) die Verbindung 1—2, im Falle b) die Verbindung 1—3 dauernd bestehen bleibt. Demnach genügt es im Falle a) die Verbindung 1—3, im Falle b) die Verbindung 1—2 abwechselnd herzustellen und zu unterbrechen, um das System immer wieder zu einer neuen Schwingung anzuregen. Man kann diesen Vorgang dann also prinzipiell leicht mit jeder Art von mechanischen Unterbrechern bewirken, wie solche in zahlreichen Konstruktionen zum Betriebe von Funkeninduktoren u. dgl. im Gebrauch sind. Für die Schwingungserregung nach der Schaltung a) hat man jedoch seit langem eine sehr bequeme Methode, die, gestützt auf die Gasentladungseigentümlichkeiten einer bei 1—3 angebrachten Funkenstrecke den Vorgang des Öffnens und Schließens der Strombahn gewissermaßen elektrisch selbststeuernd vollzieht. Diese Methode hat bis vor kurzem das ganze Gebiet der elektrischen Schwingungen so überwiegend beherrscht, daß noch heute in vielen Köpfen der Funke als wesentlicher Bestandteil einer elektrischen Schwingung gilt; auch hat diese historische Entwicklung in gewissen technischen Benennungen, wie z. B. Funkentelegraphie, ihre äußeren, den Laien irreführenden Spuren hinterlassen. Dagegen ist von der Schaltung b) bisher wenig Gebrauch gemacht worden.[1]) Und doch würde sie in mancher Hinsicht große Vorteile bedingen. Denn während bei der Funkenschaltung der Funke als energieverbrauchendes Leiterstück den Schwingungsverlauf in ziemlich unregelmäßiger Weise beeinflußt und stets eine schädliche Dämpfung der

1) G. Eichhorn, D.R.P. 157056 (1903). F. F. Martens, Grundlagen der Elektrotechnik, Bd. II. p. 320. Braunschweig 1915.

erzeugten Schwingung bedingt, liefert die Schaltung b) die Schwingung in einem völlig metallisch geschlossenen Kreise, d. h. unter fest definierten Bedingungen, und sie gestattet, die schädliche Dämpfung erheblich weiter herabzusetzen, als es im ersten Falle möglich ist. Unter Anwendung eines elektrolytischen Unterbrechers bei 1—3 müßte man übrigens die völlige Analogie zu der Funkenmethode erhalten und infolge der elektrischen Eigenschaften eines solchen Unterbrechers auch hier den Vorgang zu einem elektrisch selbstgesteuerten machen können. Natürlich könnte das nur für so schnelle Schwingungen in Frage kommen, daß die ganze Schwingung schon im wesentlichen abgeklungen wäre, wenn der Stromanstieg im Unterbrecherkreis wieder beginnt.

### II. Orientierende Vorversuche.

Orientierende Vorversuche und Messungen wurden in folgender Schaltung gemacht: Der Ladekreis *I* wurde gebildet aus einer Gleichstromquelle *E* (220 oder 440 Volt Netz-

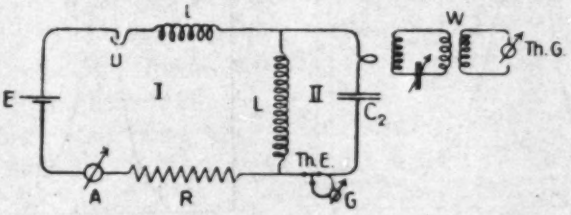



Fig. 2.

spannung), einem Unterbrecher *U*, der Selbstinduktivität *L*, dem Widerstande *R* und dem Amperemeter *A*. Gelegentlich wurde eine Selbstinduktivität *l* hinzugeschaltet, welche nicht, wie *L*, auch gleichzeitig dem Schwingungskreise *II* angehörte. Dieser Schwingungskreis *II* bestand aus einer Spule von ca. 1 bis $5 \cdot 10^5$ cm Induktivität und den Leydener Flaschen, bzw. Drehkondensatoren $C_2$ von solcher Kapazität, daß die Schwingungszahl des Kreises *II* einer Wellenlänge von 1000 bis 2000 m entsprach. Zur Messung des in *II* fließenden Stromes wurde ein Thermokreuz von 3,71 $\Omega$ Widerstand mit angeschaltetem Galvanometer verwendet, da ein gewöhnliches Hitzdrahtinstrument sich als zu unempfindlich erwies. Mit Hilfe eines empfindlichen Wellenmessers *W* (gewöhnlicher

technischer Wellenmesser, als Stromzeiger ein Thermogalvanometer) konnte eine Resonanzkurve aufgenommen und die Dämpfung der in *II* erregten Schwingungen gemessen werden.

Zuerst wurde bei *U* ein elektrolytischer Unterbrecher verwendet, und zwar meist ein Simonscher Lochunterbrecher, der bis 30 *A* Ströme im Kreise *I* zu unterbrechen gestattete. Da man damit leicht auf ca. 100—150 Unterbrechungen in der Sekunde kommen konnte, so mußte in *II* eine große Schwingungsintensität erwartet werden, wenn wirklich bei jeder Unterbrechung die ganze Energie $\frac{1}{2} L J_0^2$ in Schwingung gebracht wurde. Statt dessen zeigte sich, daß man nicht entfernt an diese Erwartungen herankam, sondern daß die Schwin-

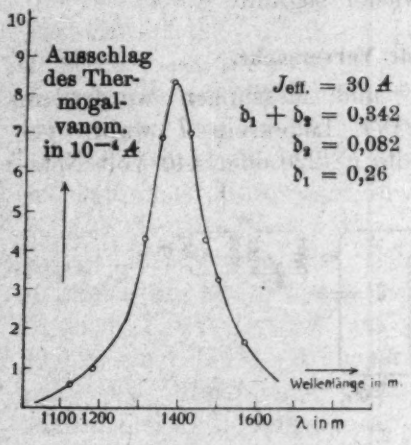



Fig. 3.

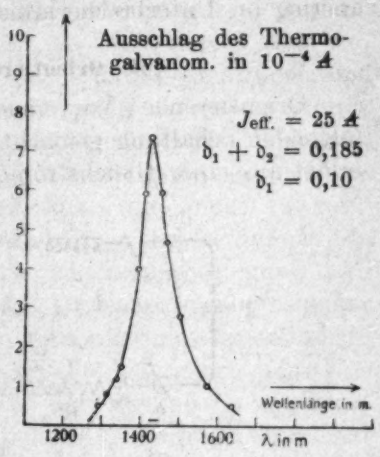



Fig. 4.

gungsenergie auch durch Steigerung des Stromes $J_0$ bis auf 30 *A* nicht besonders groß gemacht werden konnte. Zugleich ergab die Messung der Resonanzkurven eine erheblich größere Dämpfung der Schwingung, als sie den Konstanten des Kreises *II* entsprach. Figg. 3 und 4 geben eine solche Resonanzkurve wieder.

Das Dekrement, das sich aus 3 berechnet, ist $\delta = 0{,}26$, während eine direkte Messung des Dekrements bei Anregung des Schwingungskreises mittels ungedämpfter Wellen ein Dekrement $\delta = 0{,}05$ ergab. Dieses ungünstige Ergebnis zeigt, daß erstens die Unterbrechung nicht so vollständig vor sich geht, um wirklich die ganze Energie $\frac{1}{2} L J_0^2$ zum Schwingen

zu bringen, und daß zweitens die Schwingung nicht auf den Kreis $I$ beschränkt bleibt. Der Grund für das letztere ist leicht einzusehen. Bei den elektrolytischen Unterbrechern stellt sich ja die leitende Verbindung unmittelbar nach der Unterbrechung wieder her. Somit wird die Schwingung schon bald nach ihrem Einsetzen den Nebenweg über den Unterbrecher und die Stromquelle $E$ offen finden, wodurch sich die vergrößerte Dämpfung erklärt.

Dieser letztere Übelstand mußte sich durch Anwendung von mechanischen Unterbrechern vermeiden lassen, bei denen die Zeitdauer der Unterbrechung lang genug gewählt werden konnte, um ein vollständiges Ausklingen der Schwingung sicherzustellen. Wir verwendeten zunächst einen Quecksilberstrahlunterbrecher von Dr. Max Levy. In der Tat ergaben sich jetzt Resonanzkurven, die das zu erwartende Dekrement 0,05 aufwiesen (vgl. Fig. 5). Aber auch jetzt blieb die Intensität der erregten Schwingungen weit hinter den erwarteten Werten zurück.

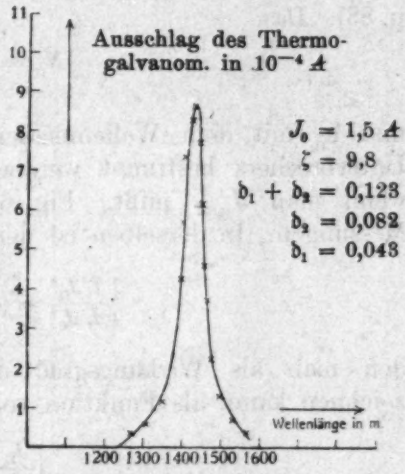



Fig. 5.

In wie hohem Grade es der Fall war, ergab sich durch folgende Nutzeffektmessungen. Die Energie, welche für die Schwingung zur Verfügung steht, ist $\frac{1}{2} L J_0^2$. $J_0$ die Stromstärke in $L$ im Augenblick der Unterbrechung. Man kann sie nicht in einfacher Weise messen. Durch Beobachtung mit Hilfe einer Braunschen Röhre konnten wir uns aber leicht überzeugen, daß $J_0$ unter den gegebenen Verhältnissen mit dem Gleichstromwerte $J_1$ übereinstimmte, der sich im Stromkreise $I$ bei Kurzschluß des Unterbrechers einstellt. Somit ist $\frac{1}{2} L J_0^2 = \frac{1}{2} L J_1^2$ stets leicht zu ermitteln. Im Stromkreise $II$ entsteht eine Schwingung, die sich durch $i_{II} = J_{II} e^{-b_{II} t} \cos 2\pi \nu t$ darstellen läßt, falls man die Zeit vom Momente der Unterbrechung aus laufen

läßt ($\nu$ die Schwingungszahl, $J_{II}$ die Stromstärke, mit der die Schwingung einsetzt). $J_{II}$ müßte mit $J_0$ übereinstimmen, falls nicht irgendwelche Unvollkommenheiten des Unterbrechervorganges einen Verlust der aufgespeicherten Energie bewirkten. Andernfalls muß das auftreten, was beobachtet wird, nämlich $J_{II}$ muß kleiner sein wie $J_0$. Wir können nun $J_{II}$ in folgender Weise messen:

Der im Stromkreise *II* gemessene Effektivstrom ist, falls $\zeta$ Unterbrechungen in der Sekunde erfolgen, durch die Beziehung

$$(J_{II})^2_{eff.} = \frac{\zeta}{4 N_{II} \mathfrak{d}_{II}} J_{II}^2$$

gegeben (Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, p. 83). Da

$$N_{II} = \frac{\nu_{II}}{2\pi}$$

und $\mathfrak{d}_{II}$ mit dem Wellenmesser, $\zeta$ aus der Tourenzahl des Unterbrechers bestimmt werden kann, läßt sich $J_{II}$ finden, wenn man $J_{II\,eff.}$ mißt. Fig. 6 zeigt das Ergebnis solcher Messungen. In derselben ist der Bruchteil

$$\frac{\frac{1}{2} L J_{II}^2}{\frac{1}{2} L J_0^2} = (J_{II} : J_0)^2,$$

den man als Wirkungsgrad der Schwingungserregung bezeichnen kann, als Funktion von $J_0$ aufgetragen.

$$\left(\frac{J_{II}}{J_0}\right)^2$$

ist in dem untersuchten Falle schon bei $J_0 = 1$ A ca. 0,1, sinkt aber mit zunehmendem $J_0$ rasch bis unter 0,02 ab. Man sieht daraus, daß die Energie, welche durch die Unterbrechung in Schwingung gesetzt wird, erheblich kleiner ist wie die, welche man vorher in dem Magnetfeld des Schwingungskreises aufgespeichert hatte, und zwar um so kleiner, je größer $J_0$ genommen wird. Es läßt sich sogleich vermuten, daß die Verluste durch den an der Unterbrechungsstelle auftretenden Öffnungsfunken verursacht werden. Daher wurden weiterhin die Versuche auf die Analyse des Unterbrechervorganges und die Aufklärung der Rolle gerichtet, welche die Öffnungsfunken

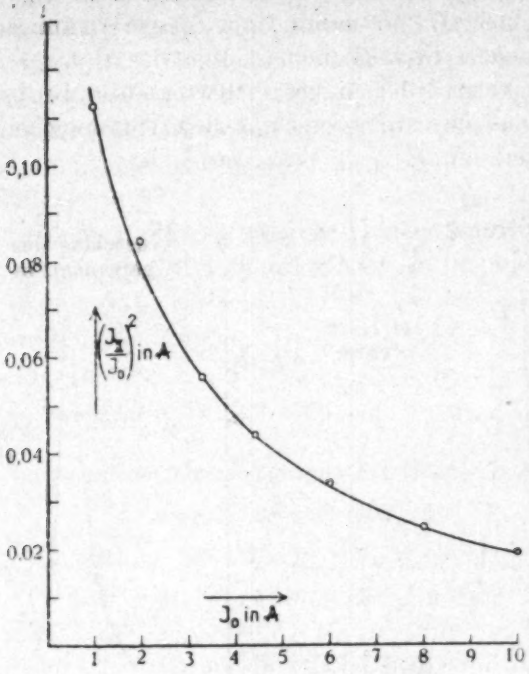

0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
$\left(\frac{J_{II}}{J_0}\right)^2$ in A
$J_0$ in A
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Fig. 6a.

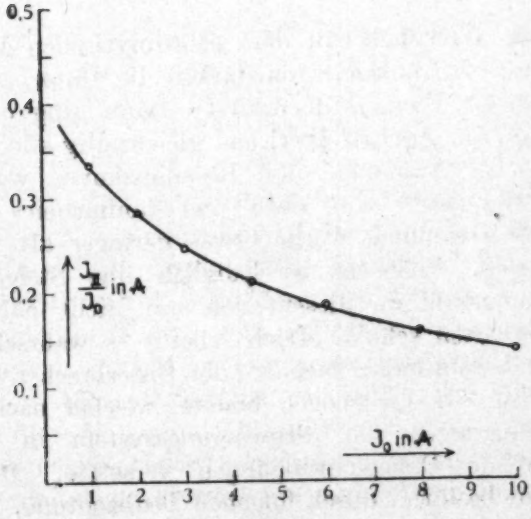

0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
$\frac{J_{II}}{J_0}$ in A
$J_0$ in A
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Fig. 6b.

spielen, in der Hoffnung, aus dieser Aufklärung auch die Gesichtspunkte zu gewinnen, um den Wirkungsgrad der Methode steigern zu können.

Es seien zuvor noch zwei interessante Beobachtungen mitgeteilt, die sich bei den geschilderten Vorversuchen ergaben. (Figg. 7 u. 8.)

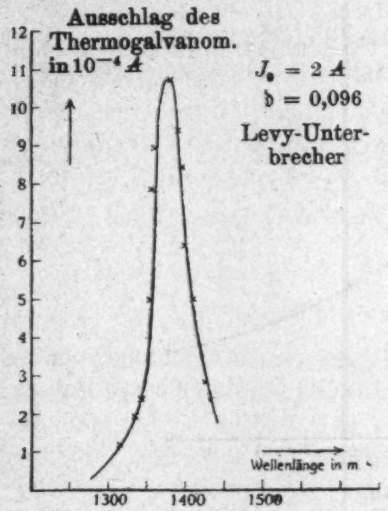



Fig. 7.

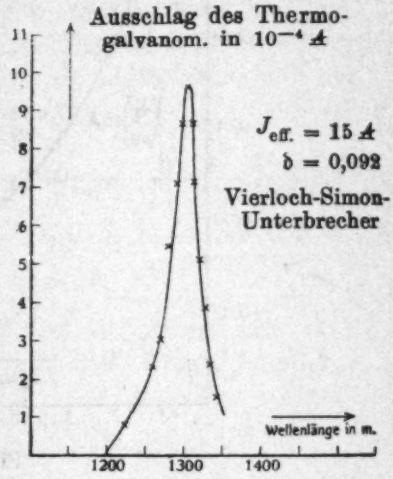



Fig. 8.

Bei den Versuchen mit dem elektrolytischen Lochunterbrecher wurde bei hohen Stromstärken die Unterbrechersäure rasch auf hohe Temperatur erhitzt. Dann ging der Unterbrecherton in ein Zischen über, und gleichzeitig stieg der Ausschlag des bei Aufnahme der Resonanzkurve verwendeten Thermogalvanometers auf etwa den fünffachen Wert wie vorher. Die Dämpfung wurde etwas geringer als beim normalen Betrieb. Vielleicht ist lediglich eine Steigerung der Unterbrechungszahl an diesem von mir nicht näher untersuchten Verhalten schuld. Doch scheint es wahrscheinlicher, daß sich in diesem Falle, nachdem der Unterbrecher als solcher versagte, eine Art Lichtbogen bildete, welcher nach Art der Duddelschwingungen das Schwingungssystem in allerdings intermittierende Dauerschwingungen versetzte. Diese Auffassung wird bestätigt durch folgende Beobachtung. Gelegentlich wurde der Unterbrecher in den Induktivitätszweig $L$ des

Schwingungskreises gelegt. Wenn der Unterbrecher arbeitete, erhielt man wider Erwarten kräftige Schwingungen, und die Resonanzkurven am Wellenmesser lieferten ein Dekrement, welches diese Schwingungen als ungedämpfte nachweist. Fig. 7 zeigt eine solche mit dem mechanischen Unterbrecher, Fig. 8 eine mit einem elektrolytischen Lochunterbrecher erhaltene Resonanzkurve.

Die Tatsache, daß ein Unterbrechungsfunke ungedämpfte Schwingungen erzeuge, ist von Burstyn aus verschiedenen Gründen geschlossen, aber meines Wissens bisher noch nicht experimentell nachgewiesen. Burstyn baute auf dieser Annahme seine in der Elektrotechn. Zeitschr. 1913 veröffentlichten Funkenlöschmethoden auf.

### III. Versuche und Messungen mit der Braunschen Röhre.

#### 1. Apparatur und Methode.

Einen wirklichen Einblick in den Unterbrechungsvorgang und die das Entstehen der Schwingung begleitenden Vorgänge konnte nur eine Aufzeichnung des zeitlichen Stromverlaufes in den beteiligten Stromkreisen, namentlich dem Schwingungskreise, liefern. Da es sich um äußerst rasch verlaufende Vorgänge handelt, so konnte für diese Beobachtungen nur die Braunsche Röhre in Betracht kommen. J. Zenneck hat vor einiger Zeit eine Apparatur beschrieben[1]), welche mit Hilfe einer solchen Röhre rasch verlaufende Stromvorgänge photographisch zu registrieren gestattet: Mit Hilfe eines lichtstarken Objektivs wird ein Bild des elektromagnetisch konzentrierten Phosphoreszenzfleckes der Braunschen Röhre auf eine zu seiner Ablenkungsrichtung senkrecht bewegte photographische Platte geworfen. Gegenüber der Zenneckschen Einrichtung haben wir folgende Abänderungen eingeführt: Die Braunsche Röhre wurde mit 0,5 Milli-*A* bei 28000 Volt Gleichspannung aus der von Des Coudres angegebenen[2]), von Krönke[3]) verbesserten Gleichrichtereinrichtung betätigt. Die Plattenverschiebung wurde so bewirkt: Durch einen rasch

1) J. Zenneck, Physik. Zeitschr. **14**. p. 226. 1913.

2) H. Th. Simon, Physik. Zeitschr. 7. p. 412. 1906.

3) H. Krönke, Über die Messung der Intensität und Härte von Röntgenstrahlen, Diss. Göttingen 1913.

laufenden Elektromotor konnte mittels einer Friktionskuppelung in dem gewünschten Zeitpunkt eine Trommel in Drehung versetzt werden, auf der sich alsdann ein Bindfaden aufrollte. Dieser war in eigenartiger Weise mit dem Kassettenschlitten verbunden, welcher die Platte an dem projizierten Lichtflecke vorbeibewegte. Sobald nämlich der Schlitten an das Ende der Schlittenführung gelangte, wurde die Befestigung des Fadens an dem Schieber selbsttätig gelöst. An dem Kassettenschieber wurde dazu eine längsdurchschnittene und aufklappbare Hülse befestigt, welche einen mit dem Bindfaden verbundenen Stift aufnahm und festhielt, solange ein Ring von rückwärts her über die Hülse geschoben war. Bei der Verschiebung des Schlittens lief Faden und Hülse am Ende der Bahn durch ein Anschlagdiaphragma, welches den Ring abstreifte und die Fadenverbindung löste. Diese ganze Einrichtung bewährte sich besser wie die Zahnradeinrückung, die Zenneck vorgeschlagen hat, namentlich bei hohen Geschwindigkeiten, bis 1 m/sec.

Auf jeder Platte wurde die Bewegungsgeschwindigkeit durch Zeitmarken festgelegt. Auf den Rand der Platte, in gleicher Fluchtlinie mit dem Phosphoreszenzfleck der Braunschen Röhre, wurde das Bild eines Glühlampenfadens projiziert, welches auf der bewegten Platte zu einer schwarzen Linie ausgezogen erscheint. In den Strahlengang wurde ein von einem guten Uhrwerk betriebenes Speichenrad gesetzt, so daß die geschwärzte Linie von hellen Zeitmarken unterbrochen wird. Aus der Umdrehungszahl und der Speichenanzahl des Speichenrades ergibt sich der Abstand zweier Zeitmarken, einer Zeit von 0,00102 Sek. entsprechend.

Sehr sorgfältig muß auf die Leitungsführung in der Nähe der Braunschen Röhre geachtet werden, damit wirklich nur der Strom in der Ablenkungsspule für die Ablenkung zur Geltung kommt. In Fig. 19 zeigt der Stromabfall sehr merkwürdige horizontale Sprünge, für die lange keine Erklärung gefunden werden konnte. Schließlich wurde bemerkt, daß ein in der Nähe vorbeiführender Stromträger eine horizontale Ablenkung des Fleckes über die Vertikale überlagerte. Gelegentlich wurde systematisch von einer solchen Doppelablenkung Gebrauch gemacht, um gewisse Eigentümlichkeiten des Unterbrechungsvorganges genauer zu erkennen.

Die Untersuchungen wurden in folgender Schaltung vorgenommen: *B* ist eine Akkumulatorenbatterie von 4—100 V, deren Zuleitung unmittelbar von ihren Klemmen mit Hilfe verdrillter Doppelleitung erfolgte, um unkontrollierbare Selbstinduktivität möglichst zu vermeiden. *L* eine Induktivität bis $9{,}84 \cdot 10^5$ cm aus Spulen dicker Emailledrahtlitze. *s s* Ablenkungsspulen für die Braunsche Röhre aus 1 cm breitem, 0,1 mm dickem Kupferband, jede Spule 25 Windungen, beide hintereinander $2{,}25 \cdot 10^3$ cm Induktivität. $C_2$ eine Kapazität bis 10 MF. *R* ein induktionsfreier Regulierwiderstand. *A* ein Gleichstromamperemeter. *Br. R.* eine Braunsche Röhre.

*I* Gleichstromzweig
*II* Induktivitätszweig } der Schaltung.
*III* Kapazitätszweig

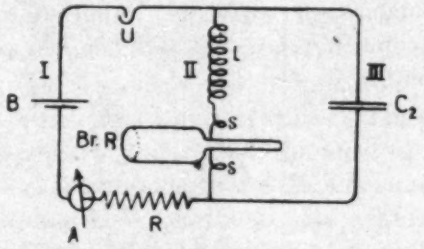



Fig. 9.

Um die verzeichneten Stromkurven auswerten zu können, wird jedesmal eine Eichmarke mitaufgenommen. Der Schlitten schaltet kurz vor dem Ende der Plattenbewegung ein Relais ein, welches an Stelle des veränderlichen Stromes einen gemessenen Eichstrom durch die Ablenkungsspulen der Braunschen Röhre schickt, dessen Spur auf jeder Platte den Strommaßstab angibt.

Als Unterbrecher *U* wurde zuerst ein Quecksilberkontaktunterbrecher (Reiniger, Gebbert & Schall) mit Elektromotor verwendet. Daß dabei, wie z. B. Fig. 15 zeigt, der Stromschluß meist schon wieder einsetzte, ehe die erregte Schwingung abgeklungen war, störte nicht, da es ja nur auf das Studium des Einsetzens der Unterbrechungsschwingung abgesehen war. Um aber die physikalischen Bedingungen der Unterbrechung möglichst vielseitig variieren zu können, wurde später ein besonderer Unterbrecher konstruiert, der immer

nur eine einzige Unterbrechung machte, diese aber stets unter genau definierten Bedingungen. Vor allem gestattete er, die Unterbrechungsgeschwindigkeit *in weiten Grenzen meßbar zu verändern*. Es lassen sich an diesem Apparate auch die Metalle der Unterbrechungsstelle leicht wechseln; auch kann die Unter-

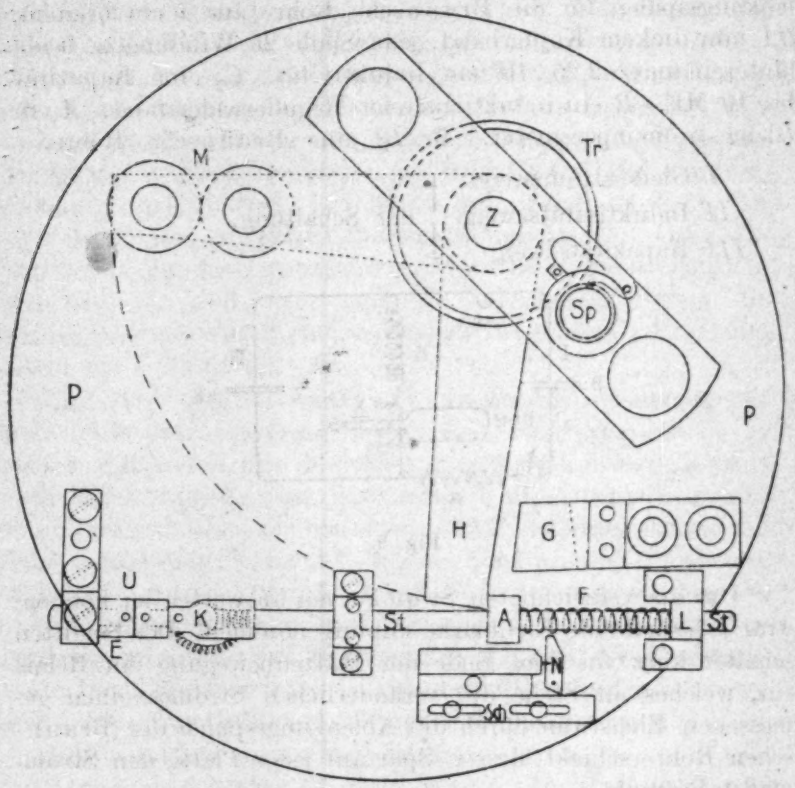



Fig. 10.

brechung in beliebigen Gasatmosphären von einem in weiten Grenzen veränderlichen Druck vollzogen werden. Doch wurde in dieser Arbeit nur immer dasselbe Elektrodenmetall Silber und dieses immer in Luft von Atmosphärendruck untersucht, weil zunächst das eigentliche Wesen des Vorganges aufzuklären war. Die Verfolgung der oben angedeuteten Abhängigkeiten mußte einer späteren Untersuchung übriggelassen werden.

Dieser Kontaktunterbrecher hat folgende Konstruktion: Von einer kräftigen Eisenplatte $PP$ wird der Unterbrecher $U$ getragen, bestehend aus den beiden auswechselbaren Elektroden $EE$, deren Trennung durch Verschiebung der Stange $St$ in ihren Lagern $LL$ erfolgt. Die Befestigung der verschiebbaren Elektroden an der Stange $St$ ist durch ein federndes Kugelgelenk $K$ bewirkt, welches stets parallele Berührung der Unterbrecherflächen und damit gleichzeitige Unterbrechung der metallischen Verbindung über den ganzen Querschnitt hin verbürgen soll. Die Unterbrechung bedeutet eine Änderung des Widerstandes von Null auf $\infty$. Die getroffene Anordnung sorgt dafür, daß dies möglichst plötzlich geschieht. Feder $F$ preßt die Elektroden mit schwachem Druck aneinander. Die Unterbrechung wird durch den schweren Hebel $H$ vollzogen, der um den Zapfen $Z$ drehbar von einer in der Trommel $Tr$ gespannten Uhrfeder angetrieben, gegen den Anschlag $A$ der Stange $St$ schlägt und die Stange mitnimmt. Der Hebel $H$ wird zunächst um 90° gedreht und von dem Elektromagneten $M$ in der gespannten Lage festgehalten. Öffnet man den Strom im Elektromagneten, so wird der Hebel losgelassen, entnimmt aus der Federspannung kinetische Energie, erlangt wegen der Reibung eine konstante Geschwindigkeit und bewirkt schließlich mit ihr die gewünschte Unterbrechung. Die Uhrfedertrommel $Tr$ kann mit Hilfe eines Sperrzahnrades um den Zapfen $Z$ gedreht werden. Dadurch kann eine bestimmte Federspannung und damit eine genau definierte Unterbrechungsgeschwindigkeit einreguliert werden.

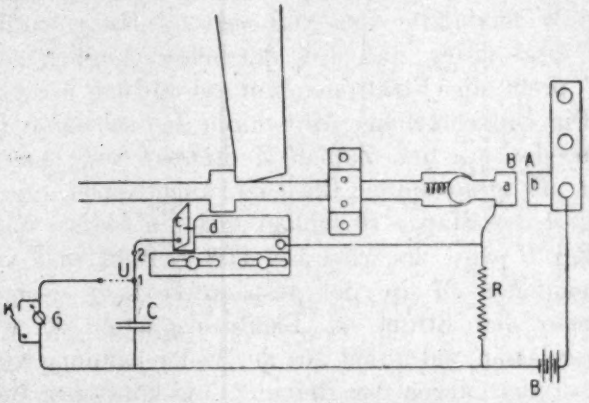
Die Eichung des Kontaktapparates für verschiedene Unterbrechungsgeschwindigkeiten wurde ausgeführt nach einer Methode, die von Edelmann[1]) für die Eichung des Helmholtzschen Pendels angegeben wurde. Die Methode beruht auf dem Prinzip der Messung kurzer Zeiten durch Entladung einer Kapazität. Die Entladung einer mit der bekannten Elektrizitätsmenge $q_0$ geladenen Kapazität durch einen großen induktionsfreien Widerstand $R$ verläuft nach dem Gesetz

$$q = q_0 e^{-\frac{t}{RC}}.$$

Die Zeit $t$, innerhalb deren die Ladung von $q_0$ auf $q$ sinkt, ist

1) M. Th. Edelmann, Ann. d. Phys. 3. p. 278. 1900.

zu bestimmen, wenn $R$, $C$, $q$ und $q_0$ bekannt sind. Ist $a$, $b$ geschlossen, ebenso $c$, $d$, und die Verbindung 1, 2 hergestellt, so wird die Kapazität $C$ auf die Spannung aufgeladen, die an den Enden des großen induktionsfreien Widerstandes $R$ herrscht; durch Herstellen der Verbindung 2, 3 und Unterbrechen von 1, 2 kann die in $C$ aufgespeicherte Elektrizitätsmenge durch das Galvanometer hindurch entladen und gemessen werden. Sie ist dem ersten Ausschlag des Galvanometers proportional zu setzen. Jetzt wird 2, 3 wieder unter-




*B* Batterie 4 *V*
*C* Glimmerkondensator 0,2 *MF*
*a b* Kontakte
*c* Hebel mit eingelassenem Platinstift
*G* ballistisches Galvanometer
*K* Kurzschließer
*U* dreipoliger Umschalter
*R* induktionsfreier Widerstand 1000—10000 *A*
*d* Schlitten

Fig. 11.

brochen und die Verbindung 1, 2 hergestellt. Der Hebel $H$ schlägt an den Anschlag der an dem beweglichen Kontakt $b$ befestigten Gleitstange. Die Kontakte $a$ und $b$ entfernen sich voneinander, die Stromquelle $B$ ist abgeschaltet, die Kapazität beginnt die in ihr enthaltene Elektrizitätsmenge durch den Widerstand $R$ hindurch zu entladen, bis diese Entladung, nachdem $b$ einen durch die Stellung des Schlittens $d$ genau definierten Weg zurückgelegt hat, durch Aufhebung des Kontaktes $c$, $d$ unterbrochen wird. Die in der Kapazität verbliebene Restladung $q$ kann durch Entladen durch das Galvanometer bestimmt werden. Vorausgesetzt wird, daß sich $a$ und $b$ mit gleichförmiger Geschwindigkeit von-

einander entfernen. Das ist annähernd der Fall wegen der Lagerreibung des Hebels $H$. Aus $q$, $q_0$, $R$ und $C$ kann nach der angegebenen Formel die sehr kurze Zeit bestimmt werden,

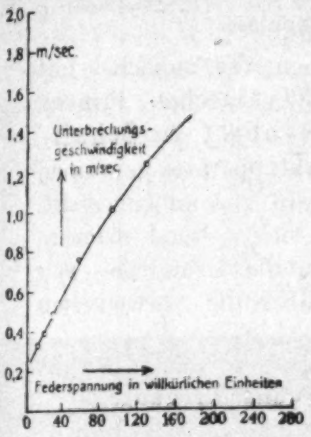



Fig. 12.

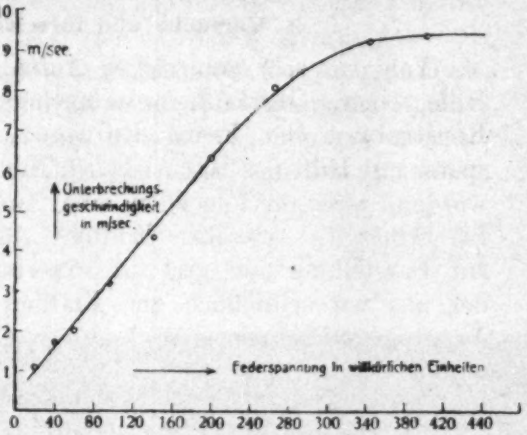



Fig. 13.

innerhalb deren die Ladung $q_0$ der Kapazität auf $q$ sinkt oder innerhalb deren sich der bewegliche Kontakt von $A$ nach $B$ bewegt. Setzen wir die Geschwindigkeit, mit der sich diese

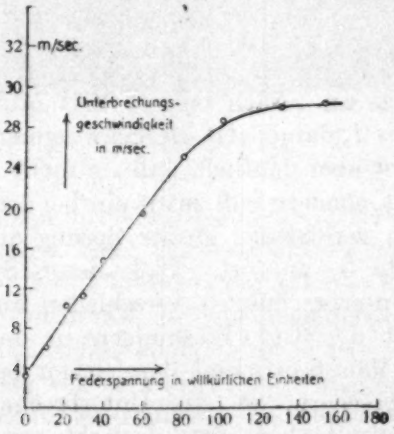



Fig. 14.

Bewegung vollzieht, als gleichförmig voraus, so haben wir durch die beschriebene Messung die gesuchte Geschwindigkeit. Die Eichungen wurden für die verschiedensten Federspannungen ausgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind

in den vorstehenden Kurven (Fig. 12—14) enthalten. Als Ordinate wurden die Geschwindigkeiten, als Abszisse die Federspannungen in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

### 2. Versuche und ihre Ergebnisse.

Von den sehr zahlreichen Aufnahmen, die zunächst mit Hilfe eines Quecksilberunterbrechers (Teslasches Prinzip, Konstruktion der Firma Reiniger, Gebbert & Schall), später mit Hilfe des beschriebenen Kontaktapparates gewonnen wurden, wird im folgenden eine Auswahl zusammengestellt. Sie bringt die typischen Einflüsse, die sich geltend machen, zur Darstellung und gibt die experimentelle Grundlage, von der aus wir schließlich zur Klarheit über die verwickelten Vorgänge gekommen sind.

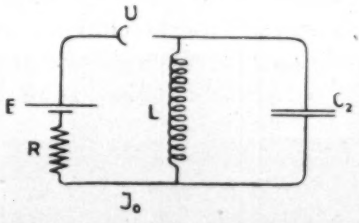
#### a) Allgemeiner Verlauf der Schwingungserregung.

Fig. 15 gibt den Stromverlauf im $L$-Zweige (vgl. Fig. 9), wie er mit dem Quecksilberunterbrecher erhalten wird, wieder. Die Zeit läuft, wie in allen entsprechenden Diagrammen dieser Arbeit, von rechts nach links. Man sieht: zu einer bestimmten Zeit schließt der Unterbrecher den Strom; dann wächst er in der Induktivität zu dem durch

$$J_0 = \frac{E}{W}$$

bestimmten Werte an. Nach einiger Zeit öffnet der Unterbrecher den Kreis $I$, dann setzt die Schwingung des Kreises $II$ ein. Man erkennt aber deutlich, daß sie nicht mit dem vollen Werte $J_0$ beginnt, sondern daß zuvor ein bei den verschiedenen Unterbrechungen verschieden großer Sprung auf eine kleinere Anfangsamplitude $J_I$ auftritt. Daß dieser Sprung bei den verschiedenen Unterbrechungen verschieden ausfällt, liegt an der Unsicherheit der Unterbrechungen in den Quecksilberunterbrechern. Man beobachtet dergleichen begreiflicherweise an allen Unterbrechern, wo die Unterbrechung durch Zerreißen von Quecksilberkontakten bewirkt wird. Der Sprung von $J_0$ auf die Anfangsamplitude $J_{II}$ erfolgt zuweilen in Stufen. Die Schwingung versucht einzusetzen; sie wird aber alsbald durch das Einsetzen eines Öffnungsfunkens in ihrem weiteren Fortgang gehindert. Dies erfolgt so mehrere Male, bis sie schließlich zustande kommt, aber mit entsprechend vermin-

derter Energie. Fig. 16 zeigt als Beispiel eine mit dem Kontaktapparat (Fig. 10) erhaltene Aufnahme. Hier geht dem Einsetzen der Schwingung ein erheblicher stetiger Stromabfall voraus.




$E = 100$ V
$C = 10$ MF
$L = 9{,}8 \cdot 10^5$ cm
$J = 10$ A
$R = 10$ Ω
$U =$ Quecksilberunterbrecher von R. G. & S.

**Fig. 15.**

Die Aufnahmen mit dem Quecksilberunterbrecher gestatten auch die Vorgänge beim Stromschluß zu studieren, welche zum Beladen der Induktivität $L$ mit Energie führen. In dieser Beziehung sind die in Fig. 17 zusammengestellten Aufnahmen besonders lehrreich. Die Reihe 1 zeigt den Stromverlauf im Induktivitätszweig wie in Figg. 15 und 16. Die Reihe 2 zeigt den Stromverlauf im Kapazitätszweig; die Reihe 3 den Stromverlauf im Unterbrecherzweig. Die Kolonnen $a$, $b$, $c$ entsprechen verschiedenen Stromstärken $J_0$, und zwar a) $J_0 = 14$ A, b) $J_0 = 8$ A, c) $J_0 = 3$ A. In allen Fällen war $E = 40$ V, so daß also im Falle a) $R$ etwa 3 Ω, im Falle b) $R = 5$ Ω, im Falle c) $R$ ca. 13 Ω betrug. In allen Fällen war $C = 10$ MF., $L = 9{,}84 \cdot 10^5$ cm, $1 = 2{,}25 \cdot 10^3$ cm.

Das Ideal wäre gewesen, alle drei Aufnahmen 1, 2, 3 gleichzeitig mit drei Braunschen Röhren machen zu können, weil dann jede Einzelheit des Stromverlaufes in allen Zweigen gleichzeitig zum Ausdruck gekommen wäre. Da ein solcher experimenteller Aufwand nicht möglich war, muß man sich mit den bei verschiedenen Unterbrechungen gewonnenen Aufnahmen begnügen, die aber das Wesentliche genügend erkennen lassen. Man sieht, der Stromanstieg beim Stromschluß im

Fig. 16.

Kreise $I$ kann so betrachtet werden: über den exponentiellen Anstieg, der nach dem Gesetze

$$i = J_0 \left(1 - e^{-\frac{R\,t}{L}}\right)$$

erfolgt wäre, wenn der Kapazitätszweig nicht vorhanden wäre, lagert sich eine durch das Hinzufügen des Kapazitätszweiges bedingte gedämpfte Eigenschwingung. Je kleiner $R$, desto größer die Zeitkonstante $L/R$ des Anstieges, desto kleiner aber auch die Dämpfung der übergelagerten Schwingung. In den Aufnahmen der Kolonne a) kommt dementsprechend der exponentielle Stromanstieg noch deutlich zur Geltung. In den Aufnahmen der Kolonne c) ist die Zeitkonstante $L/R$ so klein, daß ein scheinbar augenblicklicher Sprung des Stromes auf den Wert $J_0$ eintritt, wegen der geringen Dämpfung der Ladeschwingung sogar über diesen Wert hinaus, um mit ge-

dämpfter Schwingung in ihn überzugehen. Die Ladeschwingung zeigt ihren Einfluß in allen Zweigen. Wenn $L$, wie bei unseren Versuchen naturgemäß meistens, einen hohen Wert hat, kommt in Fig. 17 die Ladeschwingung nur wenig zur Geltung. Die

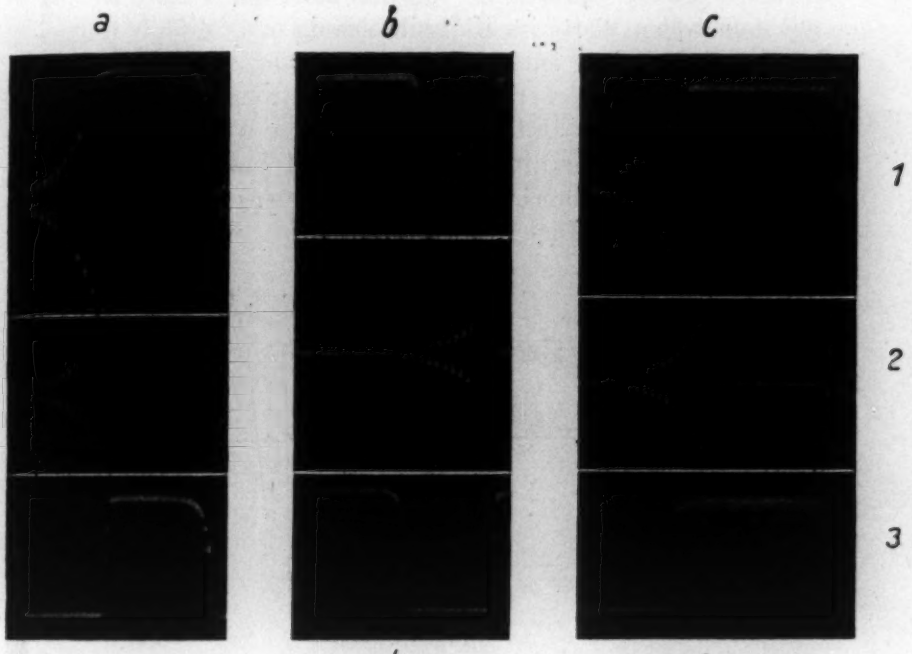



Fig. 17.
$E = 40$ V $C = 10$ MF $l = 9.84 \cdot 10^5$ cm
$l = 2.25 \cdot 10^3$ cm

1.) Strom im L Zweig
2.) Strom im C Zweig
3.) Strom im U Zweig

Schwingungszahl der Ladeschwingung ist stets dieselbe in den Versuchen Fig. 17. Sie hängt nur von den Konstanten $L$ und $C_2$ ab.

Auch über den Vorgang der Schwingungserregung geben die Aufnahmen der Fig. 17 bedeutsame Belehrung. Die Reihe 1 bestätigt wieder, daß die Schwingung im allgemeinen nicht mit dem Werte $J_0$ einsetzt, sondern mit einem tieferen, der

z. B. bei 1b in drei deutlich erkennbaren Stufen erreicht wird. Entsprechend verläuft der Strom im Kapazitätszweige. 2c zeigt das Verhalten, wenn die Schwingung ohne Störung durch Öffnungsfunken einsetzt. Der in der Induktivität fließende Strom $J_0$ erscheint sogleich nach der Unterbrechung mit dem vollen Werte im Kapazitätszweig und verläuft weiterhin der Schwingung entsprechend. Anders in 2a, wo Öffnungsfunken am Unterbrecher auftreten. Der Strom im Kapazitätszweig will nach der Unterbrechung auf den Wert $J_0$ springen, aber schon bevor er diesen Wert erreicht hat, ist die Spannung an der Unterbrechungsstelle so gewachsen, daß Funkenzündung eintritt. Die Kapazität muß sich wieder entladen,

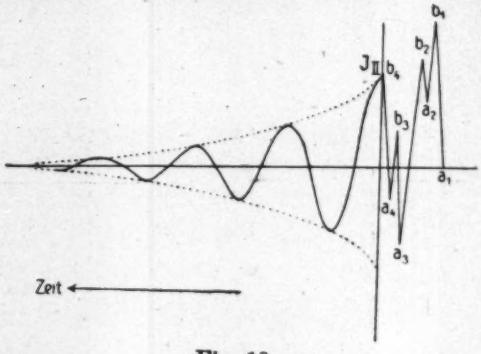


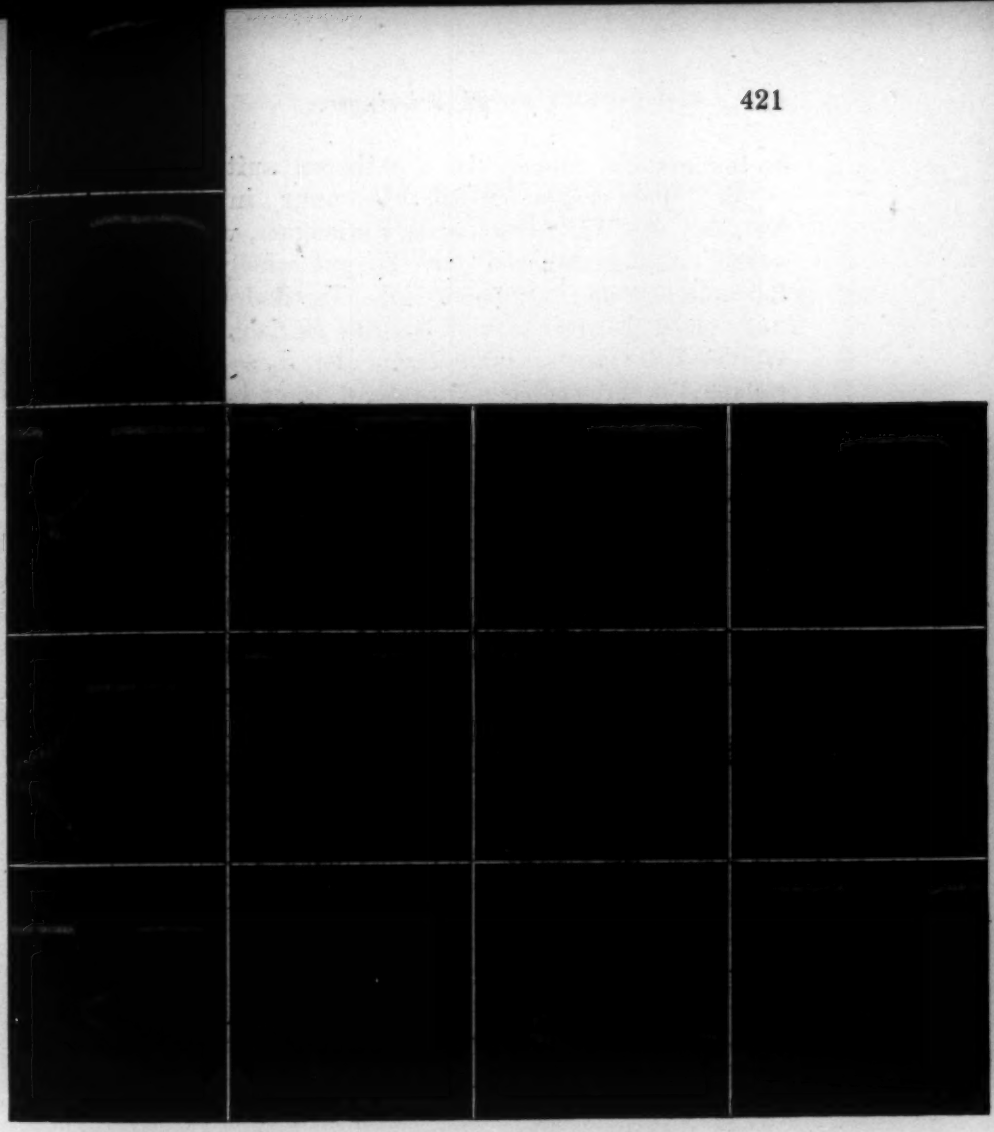

Fig. 18.

der Strom wird negativ, bis er nach abermaliger Unterbrechung auf den positiven Wert $J_{II}$ springt, mit dem die Schwingung einsetzt. 2b zeigt, daß sich dieser Vorgang mehrmals wiederholen kann. Dort verläuft der Strom so wie es in Fig. 18 schematisch, zeitlich stärker auseinandergelegt, wiederholt ist. Die Punkte $a_1$, $a_2$, $a_3$, $a_4$ entsprechen den Unterbrechungen, $b_1$, $b_2$, $b_3$, $b_4$ den jedesmaligen Funkenzündungen.

b) Einfluß der Betriebsspannung $E$ und der Stromstärke $J_0$.

Fig. 19 bringt zur Darstellung, wie die Betriebsspannung $E$ und die Stromstärke $J_0$ in der Induktivität den Vorgang beeinflussen.

Die Betriebsspannung scheint auf die Güte des Unterbrechungsvorganges keinen Einfluß zu haben. Das ist nicht selbstverständlich. Es konnte vielmehr erwartet werden, daß bei Betriebsspannungen oberhalb 30 V an der Unter-




$C = 10\ M\mu F$
$L = 9.84 \cdot 10^5\ cm$

Fig. 19.

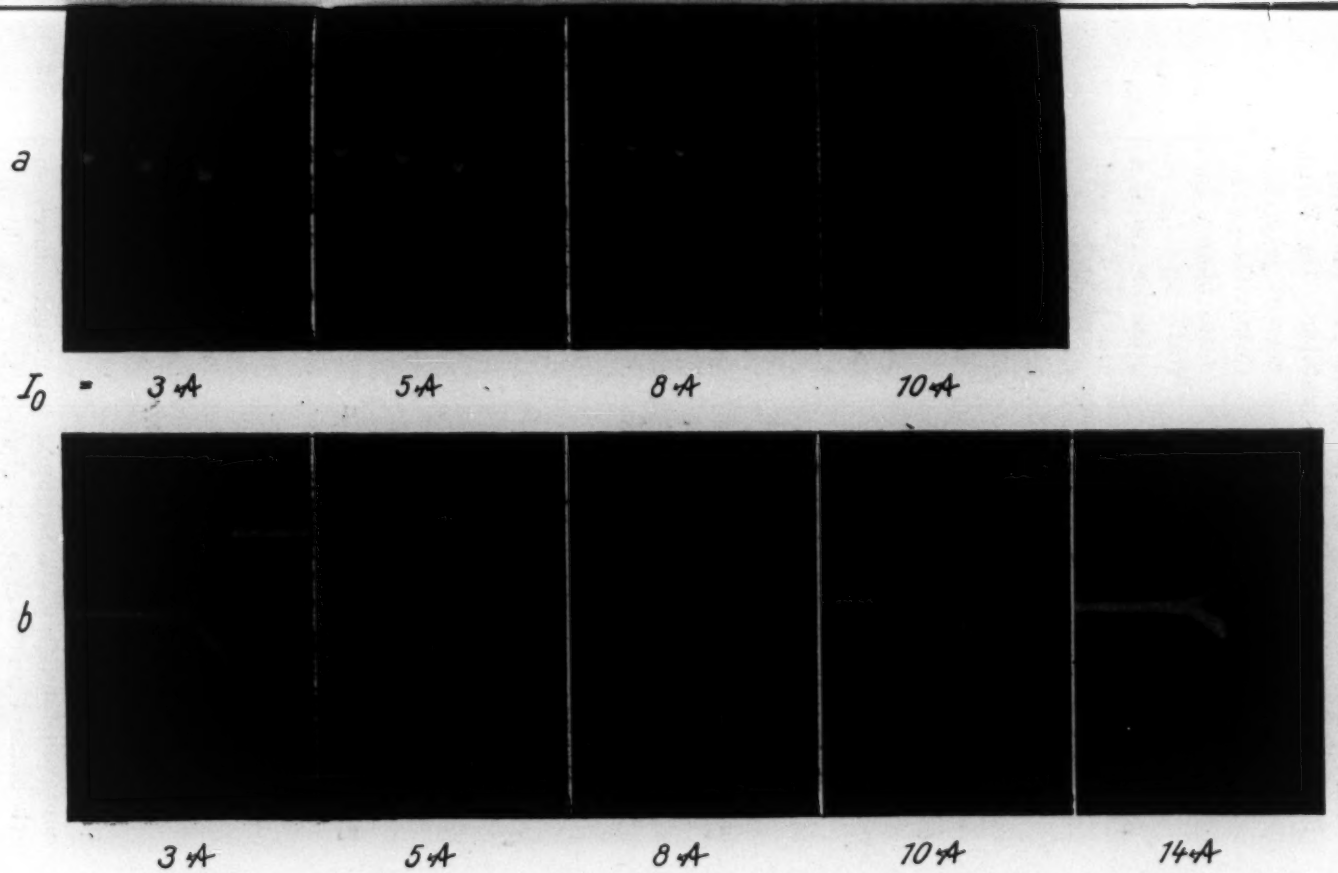
brechungsstelle immer ein Lichtbogen auftreten würde, wie es sich bei langsamer Unterbrechung in der Tat findet (vgl. unten). Wir werden später erkennen, warum dieses Einsetzen eines Lichtbogens hier so gut wie gar nicht von der Betriebsspannung abhängt. Die Vertikalreihen entsprechen stets gleichen Werten von $J_0$, die Horizontalreihen gleichen Werten der Betriebsspannung. Bei $J_0 = 3$ A findet stets vollständige Unterbrechung statt, d. h. es ist $J_{II} = J_0$, gleichgültig, mit welcher Batteriespannung gearbeitet wird. Je größer die Stromstärke, desto mehr unterscheidet sich $J_{II}$ von $J_0$. Bei den kleinen Betriebsspannungen zeigt die $J_0$-Kurve große Unregelmäßigkeiten. Das kommt davon, daß in diesem Falle der Strom fast allein durch den Unterbrecherwiderstand bestimmt wird, der durch die Quecksilberbahn des Stromes naturgemäß starken Schwankungen unterliegt,

Fig. 20 bestätigt durch Aufnahmen mit dem Kontaktapparat, daß von der Stromstärke $J_0$ um so mehr für die Schwingung verloren geht, je größer $J_0$ gewählt wird; und zwar ist dies ebenso bei kleineren Schwingungszahlen (Fig. 20a) wie bei größeren der Fall. Die Aufnahmen Fig. 20a zeigen, daß bei den kleineren Schwingungszahlen zunächst überhaupt keine Unterbrechung zustande kommt, sondern ein Lichtbogen den Strom im Kreis $I$ aufrecht erhält. Eine Unterbrechung findet hier nur durch Auseinanderreißen des Lichtbogens statt. Indessen kann man diesen Fall vielleicht als eine ununterbrochene Reihe von Unterbrechungsversuchen und sofort erfolgenden Wiederzündungen auffassen und so als einen Grenzfall des in Fig. 18 beschriebenen Verhaltens betrachten. Dafür sprechen auch die deutlich erkennbaren Knicke und Stufen in den Stromabfallkurven.

### c) Einfluß der Kapazität $C_2$ und Induktivität $L$.

Fig. 21 zeigt, wie sich unter sonst gleichen Bedingungen die Schwingungserregung gestaltet, falls man die Kapazität $C_2$ verändert. Mit abnehmendem $C_2$ werden natürlich die Schwingungszahlen größer, auch wird die Dämpfung der Schwingungen größer. Was hier aber vor allem interessiert, ist das Ergebnis, daß ein um so größerer Verlust von $J_0$ eintritt, je kleiner $C_2$ gemacht wird.

Analog ist in Fig. 22 der Einfluß von $L$ zur Darstellung gebracht, und zwar für zwei verschiedene Werte von $C_2$. Man




a) $E = 100$ V $C = 10$ MF $L = 2{,}23 \cdot 10^7$ cm b) $E = 40$ V $C = 10$ MF $L = 9{,}84 \cdot 10^5$ cm

Fig. 20. Unterbrechungsgeschwindigkeit 30 m/sec.

findet bei Betrachtung der Horizontalreihe die oben erkannte Rolle einer Veränderung von $C_2$ bestätigt. Die Vertikalreihen zeigen: je größer die Induktivität gemacht wird, desto kleiner ist der Verlust an $J_0$, ein desto größerer Anteil der Energie $\frac{1}{2} L J_0^2$ geht in die Schwingung ein.

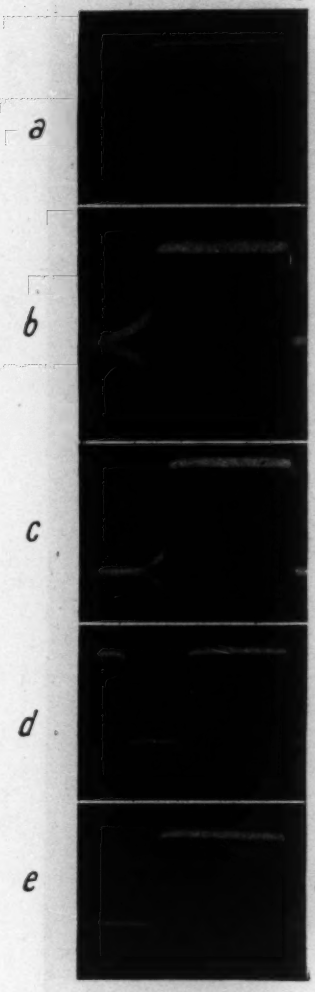



Fig. 21.
$E = 40$ V $J_0 = 3$ A $L = 9.84 \times 10^5$ cm

### d) Einfluß der Unterbrechungsgeschwindigkeit.

Fig. 23 zeigt diesen Einfluß für den Fall einer höheren, Fig. 24 für den Fall einer tieferen Frequenz. Man sieht, daß die Öffnungsfunkenperiode um so länger dauert, je kleiner die Unterbrechungsgeschwindigkeit ist. Bei kleinen Geschwindigkeiten bildet sich ein mehr oder weniger gleichmäßig brennender Öffnungslichtbogen aus, nach dessen Zerreißen schließlich die Schwingung einsetzt.

Die Amplitude, mit der die Schwingung einsetzt, ist um so größer, je größer die Unterbrechungsgeschwindigkeit ist. Indessen bedingt eine Steigerung der letzteren um das Hundertfache doch nur eine relativ kleine Verbesserung des Nutzeffektes der Schwingungserregung, und eine vollständige Unterbrechung wird auch durch die recht erhebliche Unterbrechungsgeschwindigkeit von 30 m/sec nicht

Fig. 22.
$E = 40$ V $I_0 = 3$ A

erreicht; von einer weiteren Erhöhung derselben konnte deshalb auch kaum eine weitere Erhöhung des Nutzeffektes erwartet werden.

e) Widerstand $W_z$ und Induktivität $L_z$ vor der Kapazität $C_2$.

F. F. Martens[1]) und sein Schüler Zickner[2]) haben für Funkenbildung am Unterbrecher $U$ den inneren Widerstand bzw. die innere Induktivität verantwortlich gemacht, ohne welche ein größerer Kondensator kaum hergestellt werden kann. Auf diese Theorie wird weiter unten eingegangen werden. Die Versuche, durch absichtliches Vorschalten von Widerstand $W_z$ und Induktivität $L_z$ vor die Kapazität die Bedeutung dieser Größen zu erkennen, ergaben folgendes:

Fig. 23.
$C = 10\ M\mu F$
$L = 9.84 \cdot 10^5\ cm$
$I_0 = 10\ A$ $E = 100\ V$

Fig. 25 zeigt in der Vertikalreihe, daß das Vorschalten von 3,5 Ω in der Tat eine beträchtliche Verschlechterung des Wirkungsgrades hervorbringt, indem nun die Schwingung mit ca. $\frac{1}{2} J_0$ statt $J_0$ beginnt. Eine weitere Vergrößerung von $W_z$ macht dann aber in dieser Beziehung nicht mehr viel aus, so daß man in der Tat schließen darf, daß innere Widerstände der verwendeten Kondensatoren schädlich wirken. Naturgemäß wird die Dämpfung der entstehenden Schwingung durch Vergrößerung von $W_z$ immer größer.

1) F. F. Martens, Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik, Bd. II, p. 320ff. „Die Wissenschaft", Bd. 55, Braunschweig 1915.

2) Zickner, Diss. Berlin 1914.

Fig. 24.
$C = 10\ M\mu F\ L = 2.3 \cdot 10^7\ cm\ F = 100\lambda$

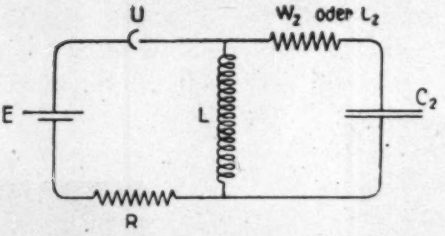



Fig. 25.

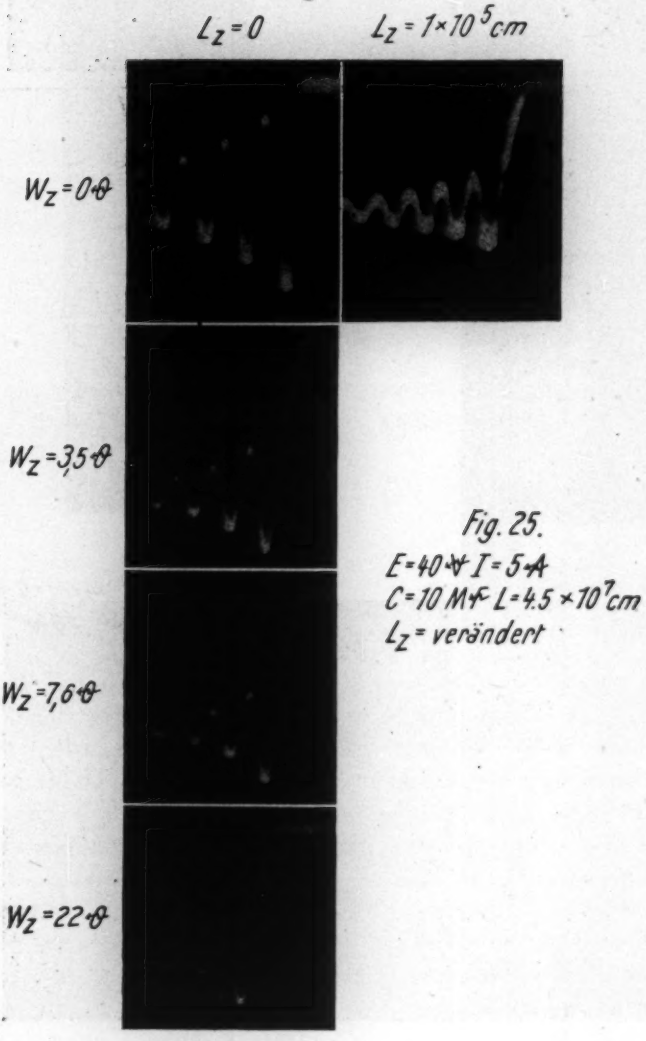



Fig. 25.
E = 40 V I = 5 A
C = 10 MF L = 4.5 × 10^7 cm
LZ = verändert

Die Horizontalreihe der Fig. 25 zeigt, daß das Vorschalten schon einer sehr kleinen Induktivität $L_z$ vor $C_2$ den Wirkungsgrad erheblich verschlechtern kann. In Fig. 26

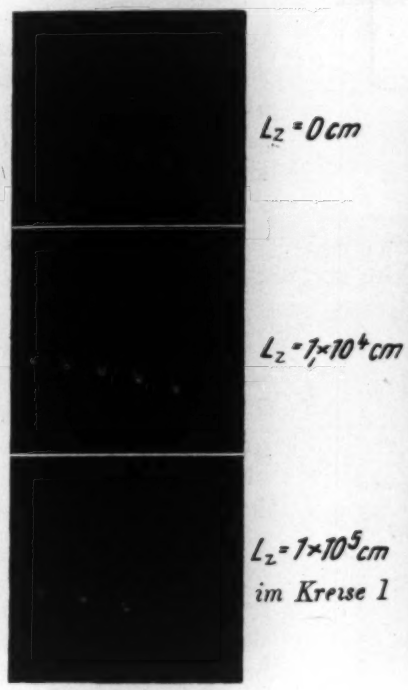



Fig. 26.
$E = 100\,V$ $I_0 = 3\,A$
$C = 10\,MF$ $L = 2.3 \times 10^7\,cm$

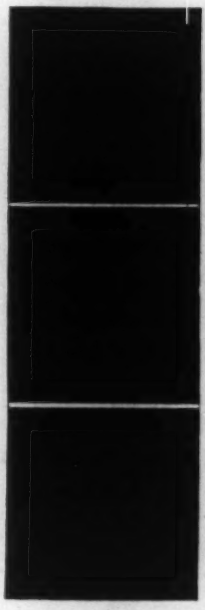



Fig. 27.
$I_0 = 7\,A$ $C = 10\,MF$ $L = 9.84\,10^5\,cm$
$E = 10\,V$, $20\,V$, $40\,V$

bringt das Vorschalten von $L_z$ so gut wie keine Wirkung hervor. Der Versuch unterscheidet sich von dem der Fig. 25 durch die etwas kleinere Stromstärke $J_0$, vor allen Dingen aber durch die Betriebsspannung $E = 100\,V$. Dabei kommt in den Kreis $I$ ein großer Vorschaltwiderstand $R$ zu liegen, dessen Bedeutung für das Einsetzen der Schwingung offenbar diejenige von $L_z$ überdeckt. Bei Fig. 26c wurde $L_z$ in den Kreis $I$ gelegt. Auch an dieser Stelle bringt sie unter den gegebenen Umständen so gut wie keine Änderung in der Schwingungsentstehung hervor.

Wenn somit auch ein gelegentlich großer Einfluß von $W_z$ und $L_z$ zu beobachten ist, so scheint er doch nicht so groß

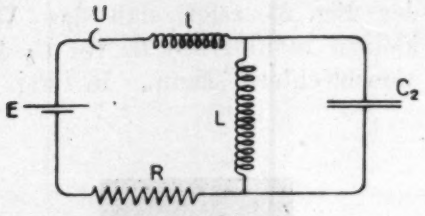



Fig. 28.

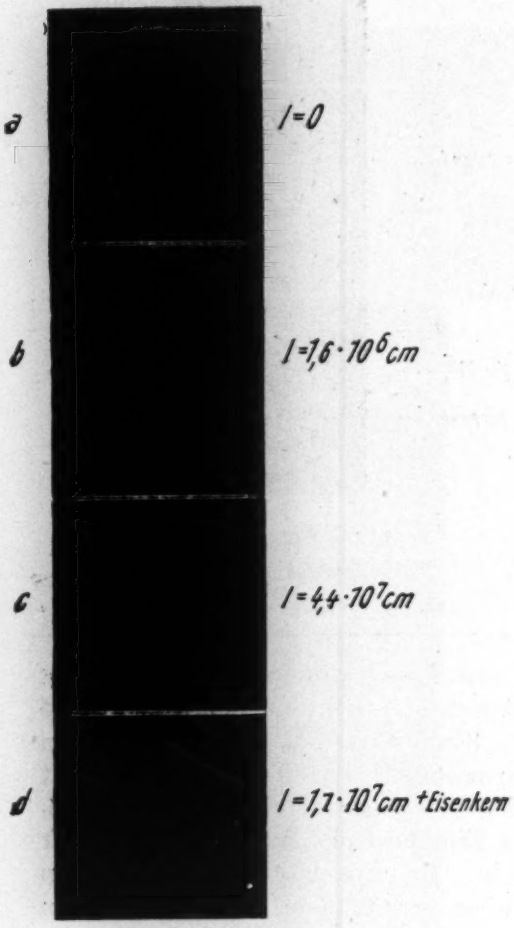



*Fig. 28.*
$E=40$ V $I_0=3$ A
$L=9.84\cdot10^5$ cm $C=10$ Mf

zu sein, um den inneren Widerständen der verwendeten Kondensatoren die entscheidende Bedeutung zuschreiben zu können, wie es die oben genannten Forscher tun wollen. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

### f) Widerstand $R$ und Induktivität $l$ im Kreise $I$.

Fig. 27 zeigt, daß unter sonst gleichen Umständen eine Vergrößerung des Widerstandes $R$ den Wirkungsgrad der Schwingungserregung rasch verschlechtert.

Fig. 28 zeigt, daß dasselbe ebenso durch eine Induktivität $l$ im Kreise $I$ geschieht. Dabei kommt in diesen mit Hilfe des Teslaunterbrechers gemachten Aufnahmen auch wieder die Rolle zum Ausdruck, die eine solche Induktivität für die Entstehung des Stromes $J_0$ spielt.

Besonders Interesse verdient die Aufnahme Fig. 28d, bei der dieselbe Induktivitätsspule wie in Aufnahme *b*, aber mit einem Eisenkern

Fig. 29.
$E = 100\,V$
$L = 2.27 \cdot 10^7\,cm$

versehen, zur Verwendung kommt. Entsprechend dem durch die Magnetisierungskurve bedingten Umstande, daß nun die Induktivität gewissermaßen eine Funktion der Stromstärke wird, bei kleinem Strom groß, bei großem Strom klein ist, erscheint hier der Ladungsanstieg des Stromes $J_0$ bedeutsam verändert. Der Wirkungsgrad aber hat noch immer den Wert 1. Freilich scheint die Aufladezeit nicht genügt zu haben, um bei der Unterbrechung schon den vollen Stromwert $J_0 = 3\,A$ sicherzustellen. Doch gibt der Versuch vielleicht einen Hinweis, daß man durch richtige Ausnutzung jener Eigenschaft von Induktivitäten mit Eisenkern eine Verbesserung des Wirkungsgrades der Schwingungserregung erzielen kann.

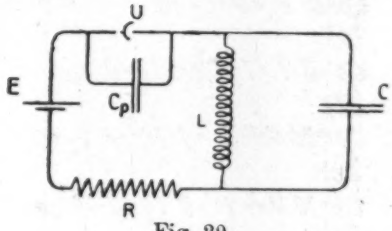



Fig. 29.

g) Wirkung von Überbrückungskapazitäten.

Um die schädlichen Wirkungen von Öffnungsfunken zu unterdrücken, ist schon lange die Verwendung einer zur Unterbrechungsstelle parallel geschalteten Kapazität in Gebrauch. Fig. 29 zeigt den Erfolg in unserem Falle. Man sieht, daß bei Verwendung einer Überbrückungskapazität $C_p$ von 10 *MF* auch ein Strom von 10 *A* noch mit dem Wirkungsgrade 1 in Schwingung versetzt werden kann. Da mit abnehmendem $J_0$ bei gleichbleibendem $E$ aber die Dämpfung der Schwingung immer mehr zunimmt, sieht man, daß sich jetzt die Schwingung nicht nur im Kreise *II*, sondern auch im Kreise *I* vollzieht. $C$ und $C_p$ erscheinen für die Schwingung parallel geschaltet, und die Schwingungszahl wird durch die resultierende Kapazität bestimmt. Fig. 29,5 zeigt, daß auch dann

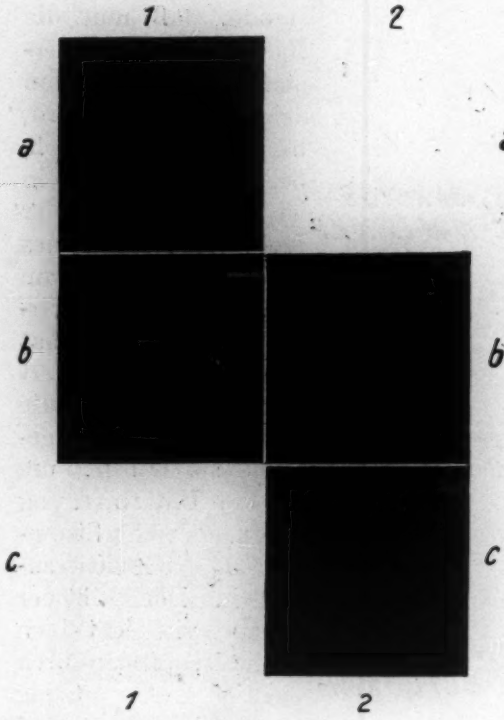



Fig. 30.

$E = 10\,V \quad I_0 = 7\,A$
$C = 10\,MF \quad L = 9.84 \cdot 10^5\,cm$

1a)
$C_p = 0 \quad l = 0 \quad l_z = 0$
1b)
$C_p = 0 \quad l = 1 \cdot 10^5\,cm \quad l_z = 0$
2b)
$C_p = 10\,MF \quad l = 1 \cdot 10^5\,cm \quad l_z = 0$
2c)
$C_p = 10\,MF \quad l = 0 \quad l_z = 1 \cdot 10^5\,cm$

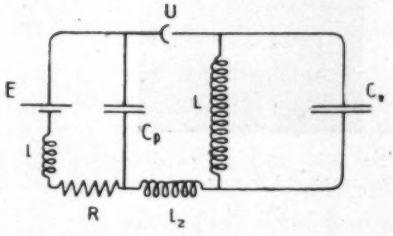



Fig. 30.

eine Schwingung mit dem Wirkungsgrad 1 entsteht, wenn man $C$ überhaupt wegläßt. Diese Methode, Schwingungen zu erzeugen, dürfte gelegentlich gute Dienste leisten können. Wenn somit die Überbrückungskapazität auch in weitgehendem Maße den Wirkungsgrad der Methode verbessert, so ist doch die durch sie in die Methode hineingebrachte Störung der Schwingungszahl und Dämpfung ein großer Nachteil. Um ihn zu überwinden, kamen wir, von

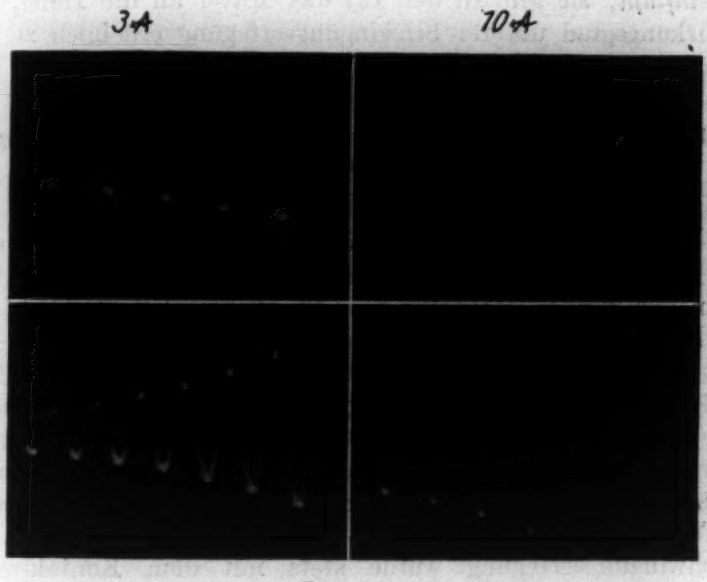



*Fig. 31.*

$E = 100$ V $C = 10$ MF $L = 2.27 \cdot 10^5$ cm

den weiter unten mitgeteilten theoretischen Überlegungen geleitet, auf den Gedanken, die Überbrückungskapazität so zu schalten, wie es in dem Schaltungsschema der Fig. 30 angedeutet ist. Der Zweck der Kapazität ist hier, die Batterie $E$ sowie Induktivität $l$ und Widerstand $R$ des Kreises $I$ zu überbrücken. Figg. 30 und 31 zeigen, daß der Erfolg der gewünschte ist. Fig. 30, 1a zeigt eine Schwingungserregung, bei der auch ohne Überbrückungskapazität $C_p$ der Wirkungsgrad 1 erzielt wird. 1b zeigt, daß das Einschalten einer Induktivität $l_1 = 1 \cdot 10^5$ cm den Wirkungsgrad erheblich verschlechtert. 2b, daß die Überbrückung von $E$, $l$ und $R$ durch

10 $MF$ den Wirkungsgrad wieder auf 1 bringt. 2c, daß der Wirkungsgrad aber trotz der Überbrückungskapazität klein wird, wenn man eine Induktivität $l_z = 1 \cdot 10^5$ cm von der Überbrückung ausschließt. Fig. 31 zeigt die Bedeutung von $C_p$ noch deutlicher. Namentlich bei der Stromstärke von 10 $A$ ist die Verbesserung des Wirkungsgrades augenfällig. *Dabei wird bei dieser Schaltung weder die Schwingungszahl noch die Dämpfung durch die Überbrückungskapazität beeinflußt*, sie gibt in der Tat das Mittel an die Hand, den Wirkungsgrad unserer Schwingungserregung erheblich zu verbessern, ohne die Schwingung sonst zu beeinflussen.

## IV. Versuche nach der Methode des verschwindenden Öffnungsfunkens.

### 1. Die Methode.

Die Versuche mit der Braunschen Röhre geben zwar in den Verlauf der mit der Schwingungserregung verbundenen Vorgänge einen ins einzelne dringenden Einblick. Sie sind aber sehr zeitraubend und mühsam, wenn man den Einfluß der verschiedenen Versuchsbedingungen systematisch verfolgen will. Nachdem die im vorigen Abschnitte beschriebenen Versuche das Auftreten eines Öffnungsfunkens als diejenige Ursache hatten erkennen lassen, durch welche der ordnungsmäßige Ablauf der Schwingungserregung gestört wird, schlugen wir folgenden Weg für das Studium jener Einflüsse ein. Die Schwingungserregung wurde stets mit dem Kontaktunterbrecher im verdunkelten Zimmer vorgenommen und die Stromstärke $J_0$ solange gesteigert, bis ein Öffnungsfünkchen sichtbar wurde. Durch Vergleichsversuche mit der Braunschen Röhre wurde noch einmal besonders festgestellt, daß bis zu dieser Stromstärke die Schwingung ohne Störung einsetzte und der Wirkungsgrad der Schwingungserregung 1 blieb. Mit dem Auftreten der Fünkchen aber setzten die Störungen ein und der Wirkungsgrad wurde sogleich kleiner als 1.

Die durch eine solche Funkenbeobachtung ermittelte Grenzstromstärke $J_k$ der funkenfreien Unterbrechung wollen wir weiterhin die *kritische Stromstärke* nennen. Die Versuche gingen von nun an darauf hinaus, die Abhängigkeit der kritischen Stromstärke von den speziellen Versuchsbedingungen zu ermitteln und Gesetzmäßigkeiten dieser Abhängigkeiten zu

suchen, um aus den gefundenen Gesetzmäßigkeiten diejenigen Versuchsbedingungen erkennen zu können, welche in der Praxis der elektrischen Schwingungen eine möglichst wirksame Ausnutzung der ganzen Methode gestatten. Es zeigte sich, daß die Ermittlung der kritischen Stromstärke auf die geschilderte Art mit einer großen Schärfe und Genauigkeit möglich ist. Die Regulierung der Stromstärke $J$ erfolgte durch den Regulierwiderstand $R$, dessen spezifischer Einfluß nach den Versuchen des vorigen Abschnittes durch eine Überbrückungskapazität $C_p$ ausgeschaltet wurde.

### 2. Ergebnisse.

Zur übersichtlichen Darstellung der Versuchsergebnisse bedienen wir uns der in Fig. 32 erläuterten Beziehungen.

**Schaltungsskizze.**

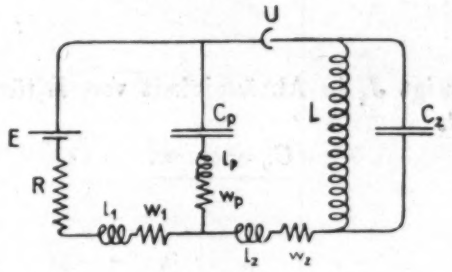



Fig. 32.

Man behalte für die folgenden Versuche im Auge, daß die Neigung zur Funkenbildung für eine Schaltung um so größer ist, je kleiner der mit ihr gefundene Wert $J_k$ der kritischen Stromstärke ist.

Für die in Figg. 33—36 dargestellten Messungen gilt:

$$l_z = 0 \quad w_z = 0$$
$$l_p = 0 \quad w_p = 0$$
$$l_1 = 0 \quad w_1 = 0\,.$$

Fig. 33 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $C_2$ für verschiedene Werte von $L$

$$\underline{C_p = \text{const.}}$$

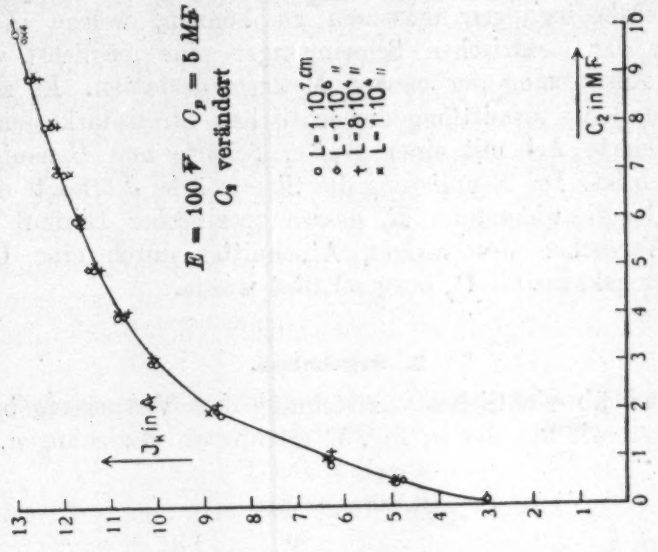



Fig. 33.

Fig. 34 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $L$ für verschiedene Werte von $C_2$

$C_p = \text{const.}$

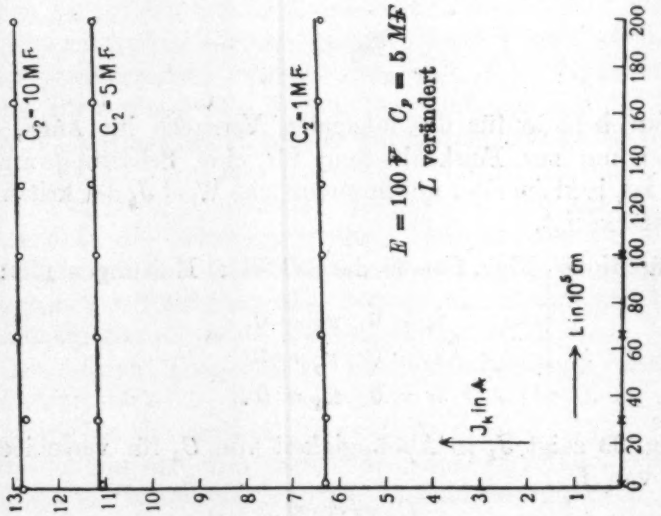



Fig. 34.

Fig. 35 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $C_p$ für verschiedene Werte von $C_2$

$L = \text{const.}$

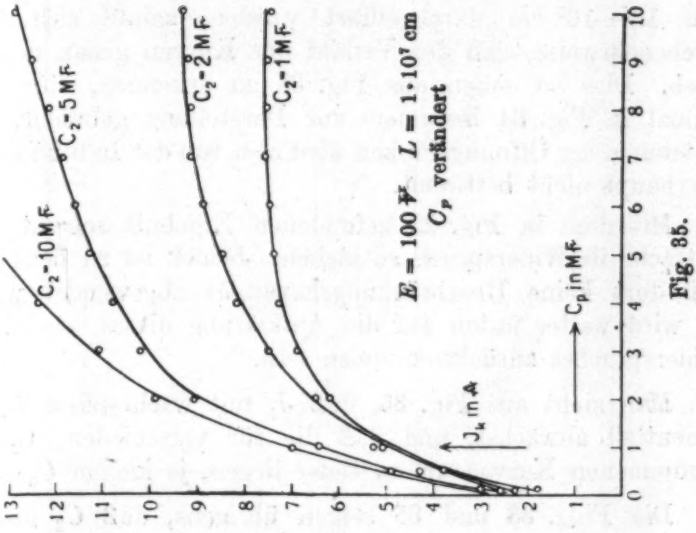



Fig. 35.

Fig. 36 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $C_p$ für verschiedene Werte von $L$

$C_2 = \text{const.}$

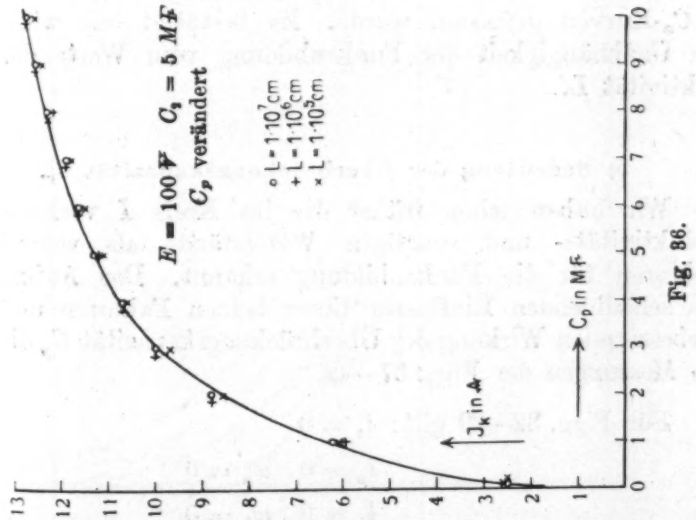



Fig. 36.

a) Man sieht aus Fig. 33, daß $J_k$ mit wachsendem $C_2$ etwa nach Art einer Exponentialfunktion wächst, was qualitativ ganz mit dem in Fig. 21 gefundenen Ergebnis übereinstimmt. Als die Versuche mit verschiedenen Induktivitäten von $10^4$—$10^7$ cm durchgeführt wurden, zeigte sich überraschenderweise, daß der Verlauf der Kurven genau derselbe blieb. Dies ist schon aus Fig. 33 zu erkennen, aber noch einmal in Fig. 34 besonders zur Darstellung gebracht. Das Entstehen der Öffnungsfunken wird also von der Induktivität $L$ überhaupt nicht bestimmt.

Mit dem in Fig. 22 gefundenen Ergebnis scheint diese Tatsache in Widerspruch zu stehen. Jedoch ist zu bemerken, daß dort keine Überbrückungskapazität angewendet wurde. Es wird weiter unten auf die Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruches zurückzukommen sein.

Man sieht aus Fig. 35, daß $J_k$ mit wachsendem $C_p$ exponentiell anwächst, und daß die für verschiedene $C_2$ aufgenommenen Kurven um so tiefer liegen, je kleiner $C_2$ ist.

Die Figg. 33 und 35 zeigen übrigens, daß $C_2$ und $C_p$ für die Zurückdrängung der Funkenbildung gleich bedeutsam zu sein scheinen.

Aus Fig. 36 sieht man, daß auch hier die Kurven für verschiedene $L$ sich decken, wie es schon in Fig. 33 für die $J_k\,C_n$-Kurven gefunden wurde. Es bestätigt das wiederum die Unabhängigkeit der Funkenbildung vom Werte der Induktivität $L$.

### b) Bedeutung der Überbrückungskapazität $C_p$.

Wir haben schon früher die im Kreis $I$ vorhandenen Induktivitäts- und sonstigen Widerstände als wesentliche Faktoren für die Funkenbildung erkannt. Der Aufklärung des schädigenden Einflusses dieser beiden Faktoren und der verbessernden Wirkung der Überbrückungskapazität $C_p$ dienten die Messungen der Figg. 37—42.

Für Figg. 32—39 gilt: $l_z = 0$

$$l_p = 0 \quad w_p = 0$$

$$l_1 = 0 \quad w_1 = 0$$

Fig. 37 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $w_2$ für verschiedene Werte von $C_2$

$L = \text{const.}$ $C_p = \text{const.}$

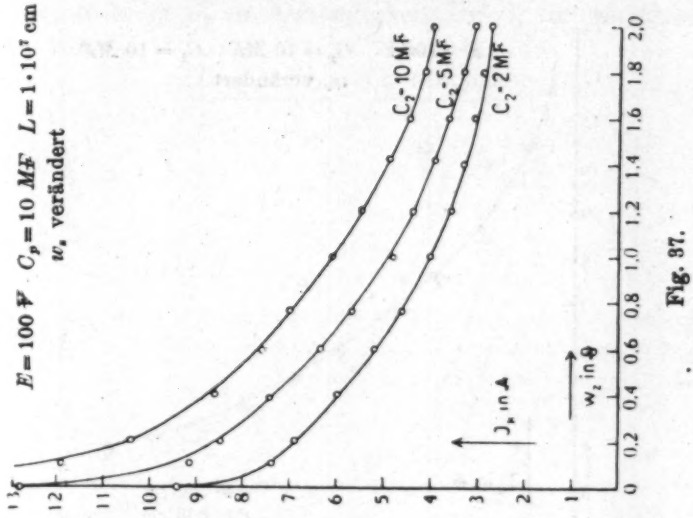



Fig. 37.

Fig. 38 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $w_2$ für verschiedene Werte von $C_p$

$L = \text{const.}$ $C_2 = \text{const.}$

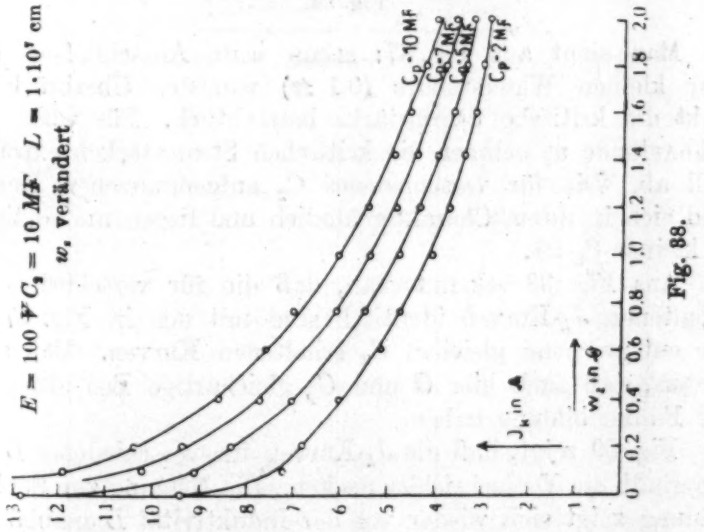



Fig. 38.

Fig. 39 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $w_z$ für verschiedene Werte von $L$

$C_2 = \text{const.}$ $C_p = \text{const.}$

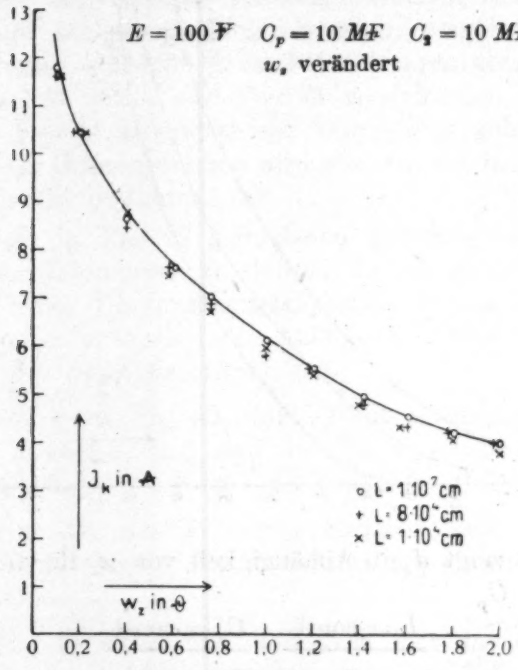



Fig. 39.

Man sieht aus Fig. 37: schon beim Ausschließen eines sehr kleinen Widerstandes (0,1 Ω) von der Überbrückung, sinkt die kritische Stromstärke beträchtlich. Für wachsende Widerstände $w_z$ nehmen die kritischen Stromstärken exponentiell ab. Die für verschiedenes $C_2$ aufgenommenen Kurven sind sich in ihrem Charakter ähnlich und liegen um so tiefer, je kleiner $C_2$ ist.

Aus Fig. 38 erkennt man, daß die für verschiedene $C_p$ erhaltenen $J_k$-Kurven identisch sind mit den in Fig. 37 für die entsprechend gleichen $C_2$ erhaltenen Kurven. Man sieht daraus, daß auch hier $C$ und $C_p$ gleichartige Bedeutung für die Funkenbildung haben.

Fig. 39 zeigt, daß die $J_k$-Kurven für verschiedenes $L$ sich innerhalb der Versuchsfehler decken. Die Neigung zur Funkenbildung zeigt sich wieder von der Induktivität $L$ unabhängig.

Für Figg. 40—42 gilt: $w_z = 0$

$l_p = 0 \quad w_p = 0$

$l_1 = 0 \quad w_1 = 0$ .

Fig. 40 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $l_z$ für verschiedene Werte von $C_2$

$L = \text{const.} \quad C_p = \text{const.}$

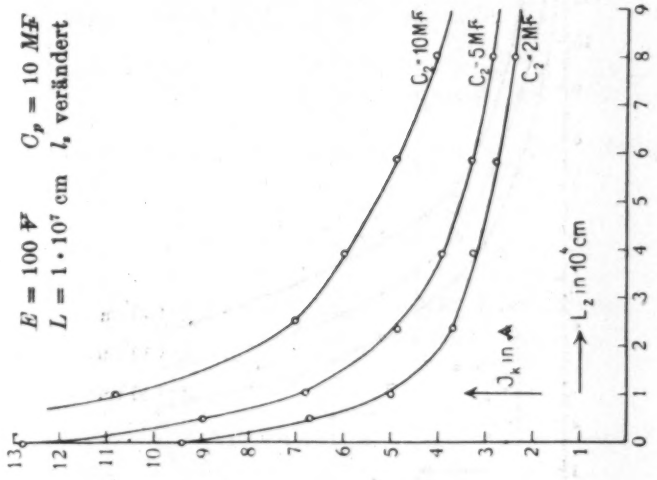



Fig. 40.

Fig. 41 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $l_z$ für verschiedene Werte von $C_p$

$L = \text{const.} \quad C_2 = \text{const.}$

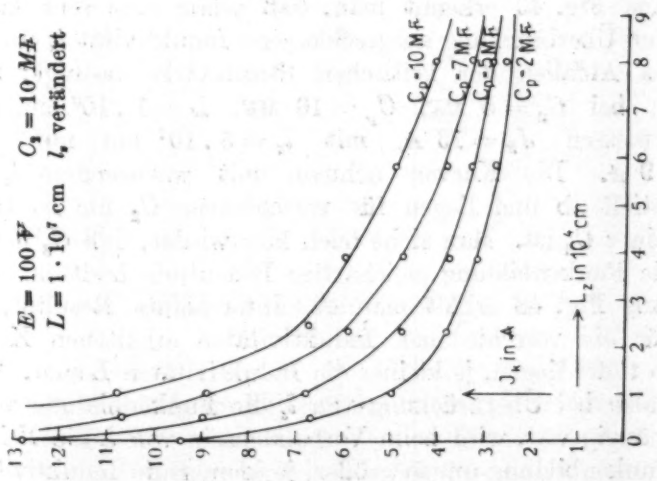



Fig. 41.

Fig. 42 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $l_z$ für verschiedene Werte von $L$

$C = \text{const.}$ $C_p = \text{const.}$

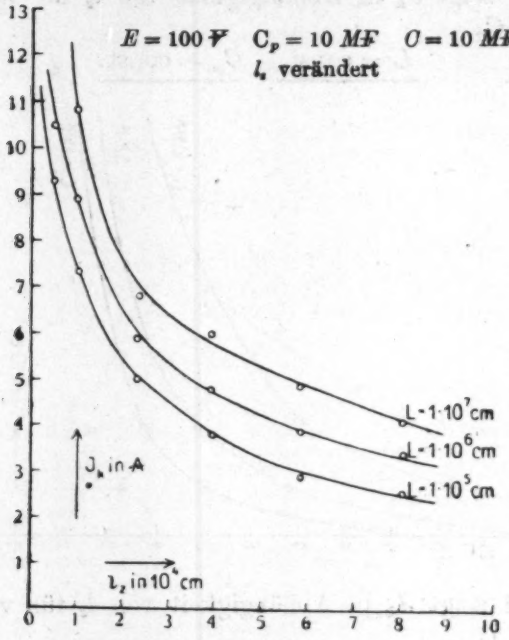



Fig. 42.

Aus Fig. 40 erkennt man, daß schon eine sehr kleine, von der Überbrückung ausgeschlossene Induktivität $l_z$ ein sehr starkes Abfallen der kritischen Stromstärke bedingt; z. B. wurde bei $C_2 = 5$ MF, $C_p = 10$ MF, $L = 1 \cdot 10^8$ cm ohne $l_z$ gemessen $J_k = 13$ A, mit $l_z = 5 \cdot 10^7$ cm nur noch $J_k = 9$ A. Die Kurven nehmen mit wachsendem $l_z$ exponentiell ab und liegen für verschiedene $C_2$ um so tiefer, je kleiner $C_2$ ist. Man sieht auch hier wieder, daß $C_2$ und $C_p$ für die Funkenbildung gleichartige Bedeutung besitzen.

Aus Fig. 42 erhält man das interessante Resultat, daß die für die verschiedenen Induktivitäten erhaltenen Kurven um so tiefer liegen, je kleiner die Induktivitäten $L$ sind. Während also bei Überbrückung von $l_z$ die Funkenbildung von $L$ unabhängig war, wird beim Vorhandensein von $l_z$ die Neigung zur Funkenbildung um so größer, je kleiner die Induktivität $L$

ist. Diese Beobachtung steht völlig im Einklang mit den in III., Fig. 22, mit der Braunschen Röhre erhaltenen Ergebnissen.

Um die Bedeutung der in der Kapazität $C_p$ etwa vorhandenen Induktivitäts- und sonstigen Widerstände zu erforschen, wurden die Versuche der Figg. 43—47 gemacht.

Für Figg. 43—45 gilt: $l_s = 0 \quad w_s = 0$

$$l_p = 0$$

$$l_1 = 0 \quad w_1 = 0 \; .$$

Fig. 43 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $w_p$ für verschiedene Werte von $C_2$

$$\underline{C_p = \text{const.}} \quad \underline{L = \text{const.}}$$

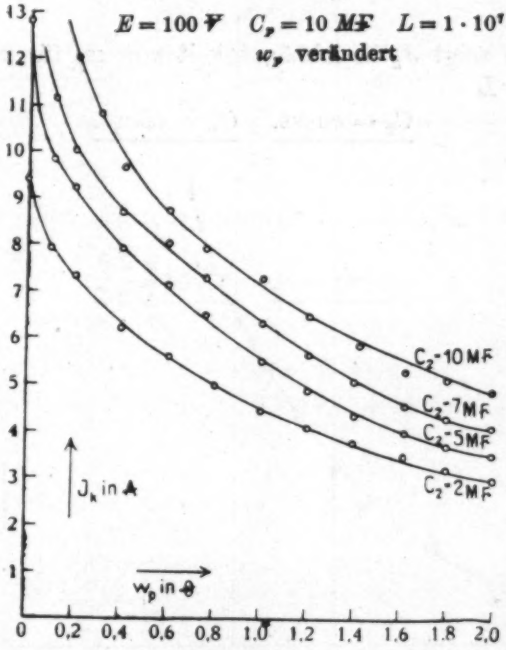



Fig. 43.

Fig. 44 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $w_p$ für verschiedene Werte von $C_p$

$$\underline{C_2 = \text{const.}} \quad \underline{L = \text{const.}}$$

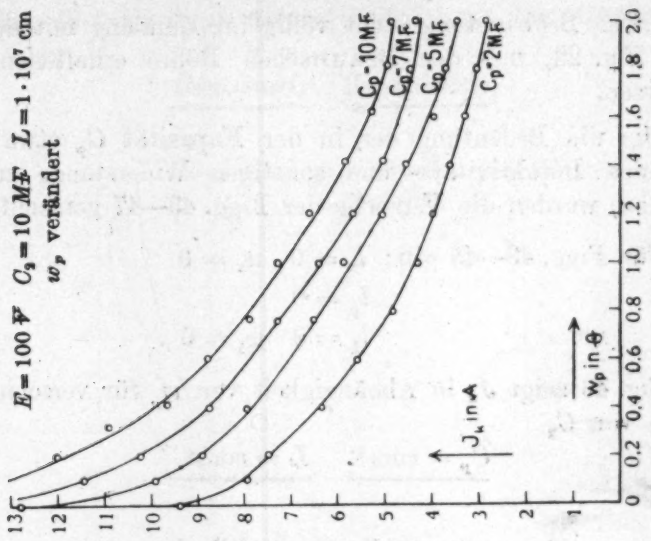



Fig. 44.

Fig. 45 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $w_p$ für verschiedene Werte von $L$

$C_2 = \text{const.}$ $C_p = \text{const.}$

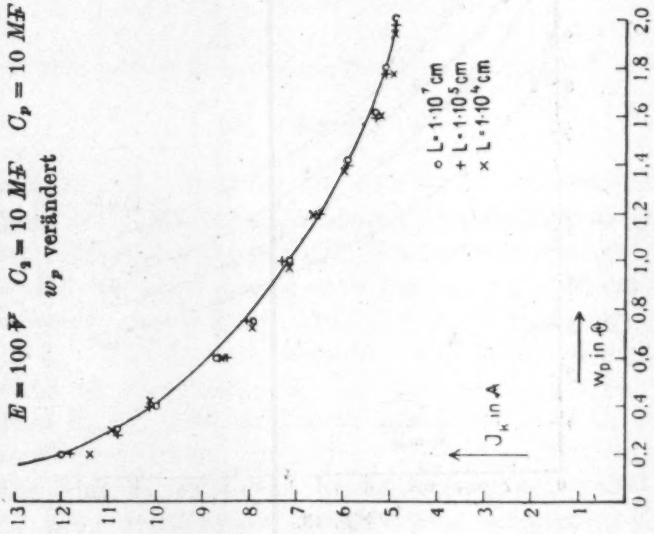



Fig. 45.

Für die Figg. 46—48 gilt: $l_z = 0$ $w_z = 0$

$w_p = 0$

$l_1 = 0$ $w_1 = 0$.

Fig. 46 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $l_p$ für verschiedene Werte von $C_2$

$C_p = \text{const.}$ $L = \text{const.}$

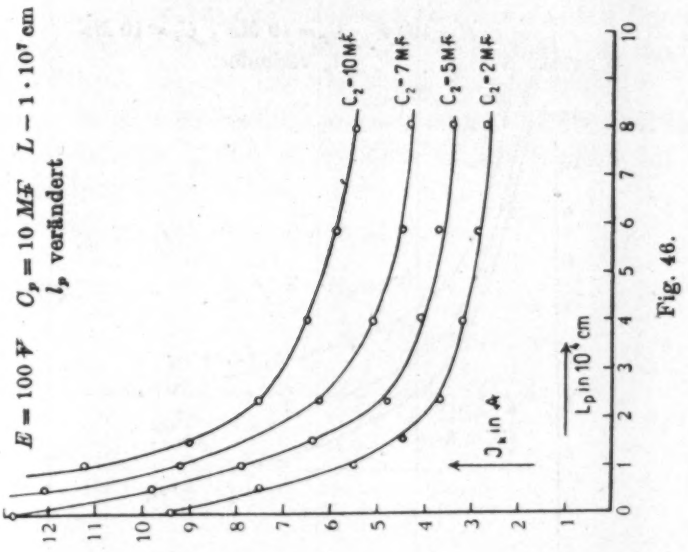



Fig. 46.

Fig. 47 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $l_p$ für verschiedene Werte von $C_p$

$C_2 = \text{const.}$ $L = \text{const.}$

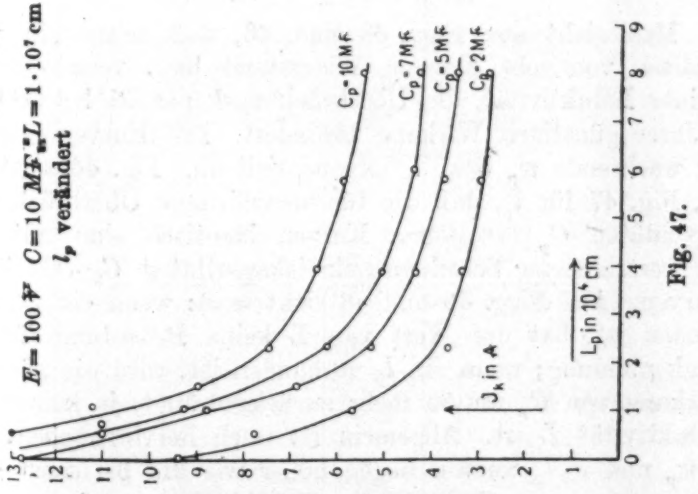



Fig. 47.

Fig. 48 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $l_p$ für verschiedene Werte von $L$

$C_2 = \text{const.}$ $C_p = \text{const.}$

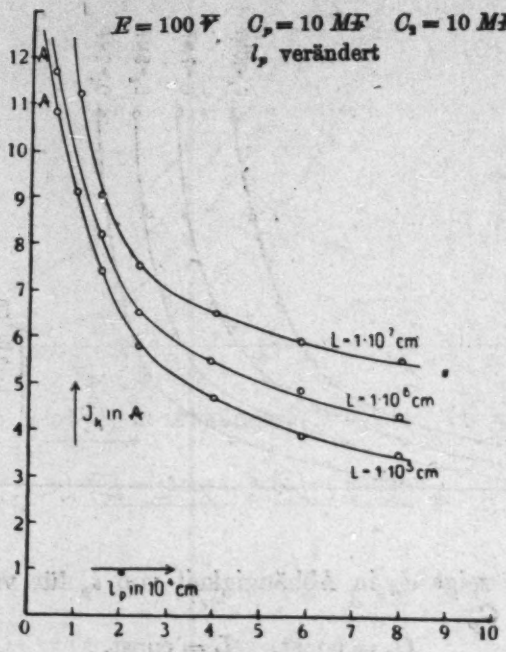



Fig. 48.

Man sieht aus Figg. 43 und 46, daß schon ein Vorschalten von sehr kleinem Widerstand bzw. verschwindend kleiner Induktivität, die Überbrückungskapazität beträchtlich in ihrer günstigen Wirkung behindert. Die Kurven nehmen für wachsende $w_p$ bzw. $l_p$ exponentiell ab. Fig. 44 zeigt für $w_p$, Fig. 47 für $l_p$, daß die für verschiedene Überbrückungskapazitäten $C_p$ erhaltenen Kurven identisch sind mit den für verschiedene Schwingungskreiskapazitäten $C_2$ erhaltenen Kurven. Aus Figg. 45 und 48 sieht man: wenn ein $w_p$ vorhanden ist, hat der Wert von $L$ keine Bedeutung für die Funkenbildung; wenn ein $l_p$ vorhanden ist, wird die günstige Wirkung von $C_p$ um so mehr zurückgedrängt, je kleiner die Induktivität $L$ ist. Allgemein ist noch hervorzuheben: alle $J_k w_p$ und $J_k l_p$-Kurven liegen höher wie die bei sonst ganz

gleichen Versuchsbedingungen aufgenommenen $J_k w_s$- und $J_k l_s$-Kurven. Dies wird durch einen Blick auf das allgemeine Schaltungsschema sogleich verständlich. $l_s$ und $w_s$ werden vor Beginn der Stromöffnung vom Gleichstrom $I_0$ durchflossen, liefern also bei der Stromunterbrechung eine Öffnungsspannung, welche die Funkenbildung begünstigt. $w_p$ und $l_p$ dagegen führen vor der Unterbrechung keinen Strom.

Figg. 49 und 50 bestätigen noch einmal exakt, daß nach der Überbrückung $l_s$ und $w_s$ wirklich keinen Einfluß auf die Funkenbildung mehr haben.

Für Fig. 49 gilt: $l_s = 0 \quad w_s = 0$

$l_p = 0 \quad w_p = 0$

$l_1 = 0$ .

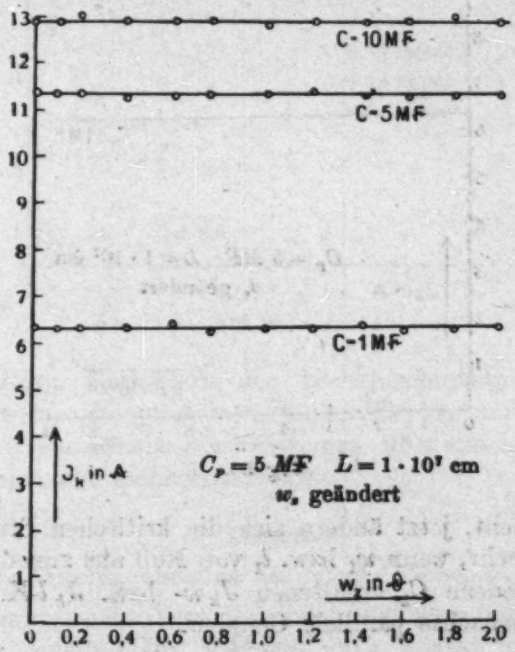



Fig. 49.

Fig. 49 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $w_1$ für verschiedene Werte von $C_2$

$L = \text{const.} \quad C_p = \text{const.}$

Für Fig. 50 gilt: $l_s = 0 \quad w_s = 0$

$l_p = 0 \quad w_p = 0$

$w_1 = 0$.

Fig. 50 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von $l_1$ für verschiedene Werte von $C_2$

$L = \text{const.} \quad C_p = \text{const.}$

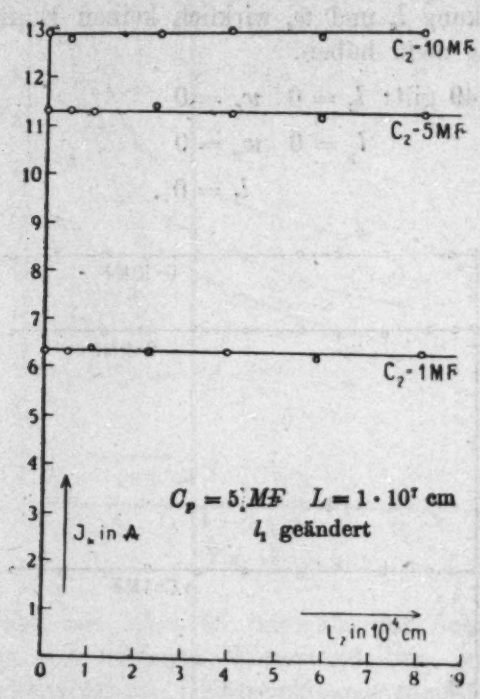



Fig. 50.

Man sieht, jetzt ändern sich die kritischen Stromstärken gar nicht mehr, wenn $w_1$ bzw. $l_1$ von Null aus zunehmen. Die für verschiedene $C_2$ erhaltenen $J_k w$- bzw. $J_k l$-Kurven sind zur Abszissenachse parallele Geraden.

### c) Einfluß der Unterbrechungsgeschwindigkeit.

Für Fig. 51 gilt: $l_s = 0 \quad w_s = 0$

$l_p = 0 \quad w_p = 0$

$l_1 = 0 \quad w_1 = 0$.

Fig. 51 zeigt $J_k$ in Abhängigkeit von den Unterbrechungsgeschwindigkeiten.

$C_p = \text{const.}$ $L = \text{const.}$

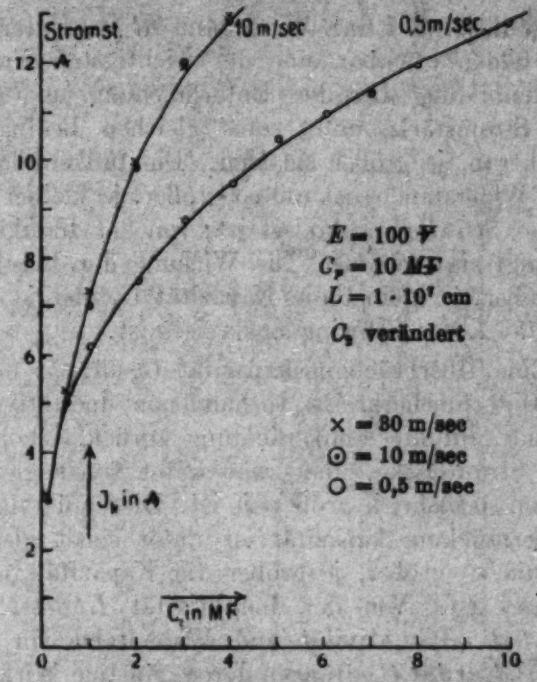



Fig. 51.

Man sieht: Vergrößern der Unterbrechungsgeschwindigkeit drängt die Neigung zur Funkenbildung zurück; doch erreicht man bei 10 m/sec eine Grenze, über die hinaus eine Verbesserung nicht mehr erzielt wird.

## V. Theorie.

### 1. Zusammenfassung der letzten Versuche.

Die Ergebnisse der Versuche sind zusammengefaßt folgende:

1. Die Neigung zur Funkenbildung wächst unter sonst gleichen Bedingungen mit der Stromstärke $J_0$, mit der man die Induktivität $L$ belastet, und es gibt in jedem Falle einen Grenzwert, über den hinaus keine funkenfreie Unterbrechung, d. h. keine Schwingungserregung mit dem Wirkungsgrade 1 möglich ist.

2. Dieser Grenzwert wird unter sonst gleichen Bedingungen mit der Vergrößerung der Unterbrechungsgeschwindigkeit größer; doch erreicht man praktisch bald eine Grenze, über die hinaus eine Steigerung nicht mehr möglich erscheint.

3. Induktivität $l$ und Widerstand $R$ im Unterbrechungskreise $I$ bilden offenbar eine der wichtigsten Ursachen für die Funkenbildung bei der Unterbrechung und setzen die kritische Stromstärke unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr herab, je größer sie sind. Die funkenbildende Wirkung des Widerstandes ist um so größer, je kleiner die Kapazität $C$ des Schwingungskreises ist; von der Induktivität desselben hängt sie nicht ab. Die Wirkung der Induktivität ist um so größer, je kleiner die Kapazität $C_2$ und je kleiner die Induktivität $L$ des Schwingungskreises ist.

4. Eine Überbrückungskapazität $C_p$ drängt den Einfluß der im Unterbrecherkreise vorhandenen Induktivitäten und Widerstände auf die Funkenbildung zurück, erhöht also die kritische Stromstärke, und zwar unter sonst gleichen Umständen um so mehr, je größer sie ist. Diese günstige Wirkung einer Überbrückungskapazität ist unter sonst gleichen Umständen um so größer, je größer die Kapazität des Schwingungskreises ist. Von der Induktivität $L$ desselben hängt sie nicht ab. Induktivität und Widerstand vor der Überbrückungskapazität $C_p$ drängen deren günstige Wirkung wieder zurück. Da sich eine Kapazität praktisch um so weniger frei von Induktivität und Widerstand herstellen läßt, je größer sie ist, so ist praktisch der Unterdrückung der Funkenbildung durch Vergrößerung der Überbrückungskapazität eine Grenze gesetzt.

5. Wenn die im Kreise $I$ vorhandenen Widerstände und Induktivitäten durch Kapazitätsüberbrückung unwirksam gemacht sind, so wird die Neigung zur Funkenbildung unter sonst gleichen Umständen um so geringer, die kritische Stromstärke um so größer, je größer die Kapazität des Schwingungskreises ist; von der Induktivität desselben hängt sie nicht ab. Induktivität und Widerstand, die in den Kapazitätszweig des Schwingungskreises eingeschaltet werden, drängen den günstigen Einfluß der Kapazität $C_2$ wieder zurück; da sich praktisch eine Kapazität um so weniger frei von Widerstand und Induktivität herstellen läßt, je größer sie ist, so ist auch hier

der Unterdrückung der Funkenbildung durch Vergrößerung der Kapazität $C$ eine Grenze gesetzt.

### 2. Das Zustandekommen eines Öffnungsfunkens.

Um zu einer theoretischen Deutung aller dieser Zusammenhänge zu kommen, machen wir uns vor allen Dingen klar, wie bei der Unterbrechung ein Funke zustande kommen kann,

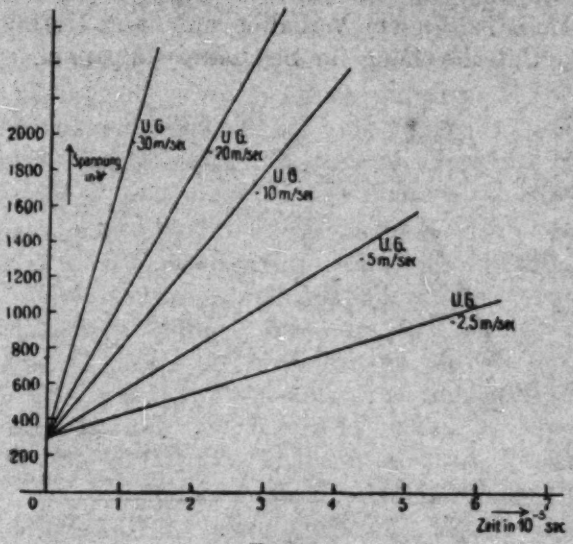



Fig. 52.

und suchen dann durch elektrodynamische Analyse zu erkennen, wie die einzelnen Teile des Stromkreises die Bedingungen dieses Zustandekommens beeinflussen.

Durch die Unterbrechung entsteht an der Unterbrechungsstelle eine Funkenstrecke, und man weiß, daß zum Übergang eines Funkens an einer solchen eine mit der Länge der Strecke wachsende, im übrigen von Art und Druck des Gases abhängige Funkenspannung notwendig ist. Man weiß weiter, daß aber auch schon bei dem kleinsten Elektrodenabstand eine ganz bestimmte Mindestspannung von ca. 300 V notwendig ist, um einen Funkenübergang zu ermöglichen. Falls, wie bei unserem Kontaktapparate und bei den mechanischen Unterbrechern, die Unterbrechungselektroden sich mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit voneinander entfernen, dürfen

wir in erster Annäherung die zum Zünden eines Funkens an der Unterbrechungsstelle notwendige Spannung als Funktion der Zeit durch eine zur Zeit $t = 0$ bei 300 V beginnende, der Zeit proportional ansteigende Gerade darstellen. Der Verlauf dieser Geraden ist um so steiler, je größer die Unterbrechungsgeschwindigkeit gewählt wird. Für die in unserem Falle in Frage kommenden Unterbrechungsgeschwindigkeiten sind die Geraden in Fig. 52 wiedergegeben. Eine Funkenbildung kann bei diesem Verhalten nur dann eintreten, wenn durch die Unterbrechung im Stromkreise Spannungen an der

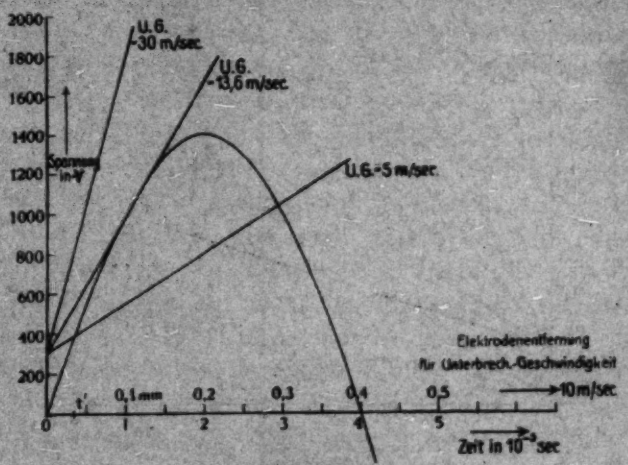



Fig. 53.

Funkenstrecke heranwachsen, deren Zeitkurve die Funkenspannungskurve schneidet, wie es in Fig. 53 angedeutet ist. So schneidet z. B. die Spannungskurve die zur Unterbrechungsgeschwindigkeit 5 m/sec Funkenspannungsgerade zur Zeit $t'$, d. h. es würde $t'$ sec nach der Unterbrechung ein Funke an der Unterbrechungsstelle einsetzen. Die zur Unterbrechungsgeschwindigkeit 30 m/sec gehörende Funkenspannungskurve wird von der Spannungskurve nicht mehr geschnitten; bei dieser Unterbrechungsgeschwindigkeit würde also kein Funke entstehen. Diejenige Unterbrechungsgeschwindigkeit, deren Gerade die Spannungskurve eben tangiert, wäre diejenige, bei der die Funkenbildung aufhören würde.

Daß das Anwachsen der Spannung an der Unterbrechungsstelle periodisch und vermutlich nach Art einer Sinusfunktion

erfolgt, kann man bei dem Schwingungscharakter der auftretenden Stromvorgänge von vornherein annehmen. Wir werden es später beweisen, daß in erster Annäherung in der Tat dies der Fall sein muß. Wenn dann, wie es ebenfalls plausibel ist, die Amplitude der Spannungskurve der Stromstärke $J_0$ proportional ist, so erklärt ein Blick auf die Fig. 53 sogleich die in 1. und 2. zusammengefaßten Versuchsergebnisse. Bei gegebener Unterbrechungsgeschwindigkeit wächst mit zunehmendem $J_0$ die Amplitude der Spannungs-

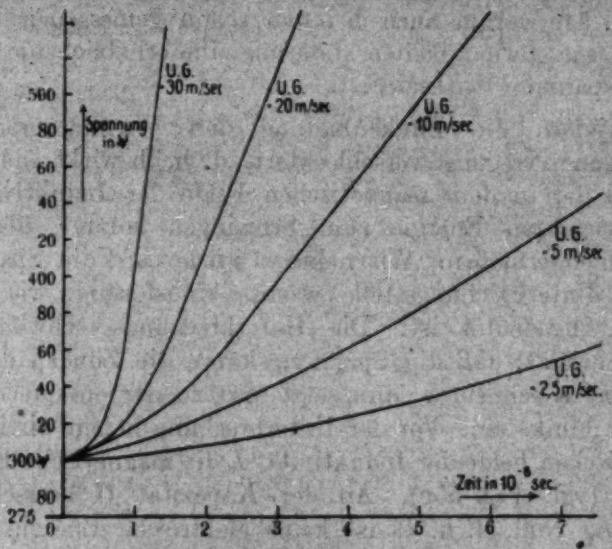



Fig. 54.

kurve, bis diese die Funkenspannungslinie tangiert, d. h. es gibt stets eine kritische Stromstärke $J_k$, von der ab aufwärts die Funkenspannungslinie überschritten wird, also keine funkenfreie Unterbrechung mehr möglich ist. Je größer andererseits die Unterbrechungsgeschwindigkeit ist, desto größer darf die Amplitude der die Funkenspannungslinie tangierenden Spannungskurve sein, d. h. desto größer fällt die kritische Stromstärke $J_k$ aus. Durch genügende Steigerung der Unterbrechungsgeschwindigkeit müßte man stets zu funkenloser Unterbrechung kommen können. Daß dies praktisch nicht der Fall ist, läßt sich aber zwanglos verstehen. Wenn man sich die mechanischen Vorgänge am Kontaktapparate überlegt, so sieht man, daß die Annahme konstanter Unterbrechungsgeschwindigkeit

nicht erfüllt ist. Bei Beginn der Unterbrechung kann sie nicht gleich den Wert haben, den man durch die ballistische Messung ermittelt, vielmehr wird eine kleine Zeit vergehen müssen, um die Geschwindigkeit der Elektroden von Null auf den gemessenen Endwert zu bringen. Darum ist die Funkenspannungskurve in Wahrheit keine Gerade, sondern hat Formen, wie sie in Fig. 54 dargestellt sind. Da für den ganzen in Fig. 53 dargestellten Vorgang stets nur der zu kleinen Zeiten gehörige Teil der Kurve in Betracht kommt, so zeigt die Fig. 54, warum auch bei den schon gemessenen Unterbrechungsgeschwindigkeiten stets nur eine erheblich niedrigere Funkenspannung wirksam ist.

Inwiefern die Funkenbildung den Wirkungsgrad der Schwingungserregung verschlechtert, d. h. bewirkt, daß nur ein Teil der in dem magnetischen Felde der Induktivität $L$ aufgespeicherten Energie zum Schwingen kommt, übersieht man folgendermaßen. Wir nehmen wieder an, die Spannung an der Unterbrechungsstelle wachse sinusförmig, wie es in Fig. 53 angedeutet ist. Die Unterbrechungsgeschwindigkeit sei so gewählt, daß die Spannungskurve die Zündspannungskurve bei $a$ schneide, dann setzt also zu der entsprechenden Zeit der Funke ein. Vor der Unterbrechung haben wir in dem magnetischen Felde der Induktivität $L$ die magnetische Energie $\frac{1}{2} L J_0^2$ (vgl. Fig. 55c). An der Kapazität $C$ herrscht die Spannung Null, d. h. es ist keine elektrische Energie in ihr enthalten. Nach der Unterbrechung beginnt sich die magnetische Energie der Induktivität in elektrische der Kapazität zu verwandeln, d. h. es beginnt die Schwingung, infolge deren die magnetische Energie entsprechend der Kurve $\cos^2 \omega t$ in der Nähe $t = 0$ abfällt ($\omega$ = Frequenz der Schwingung; vgl. Fig. 53c). Zur Zeit, wo die Funkenzündung eintritt, ist ein um so größerer Teil der Energie $\frac{1}{2} L J_0^2$ in das Feld der Kapazität $C$ hineingewandert, je länger es gedauert hat, bis die Zündung eintrat. Sobald jetzt durch Bildung des Funkens der Weg über den Zweig 1 wieder leitend geschlossen ist, muß die Spannung an der Kapazität wieder auf Null sinken, d. h. die im Felde der Kapazität befindliche Energie geht in den Zweig 1 über und wird dort in den Widerständen vor allem im Funken in Wärme verwandelt. Inzwischen wird die elektromotorische Kraft den Strom in der Induktivität $L$

wieder zu vergrößern suchen; doch bleibt ihr dazu nicht lange Zeit, da der Unterbrecher bemüht bleibt, die Unterbrechungs-

Fig. 55a.

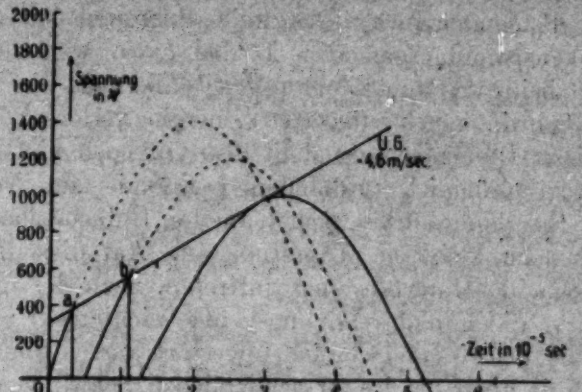



Fig. 55b.

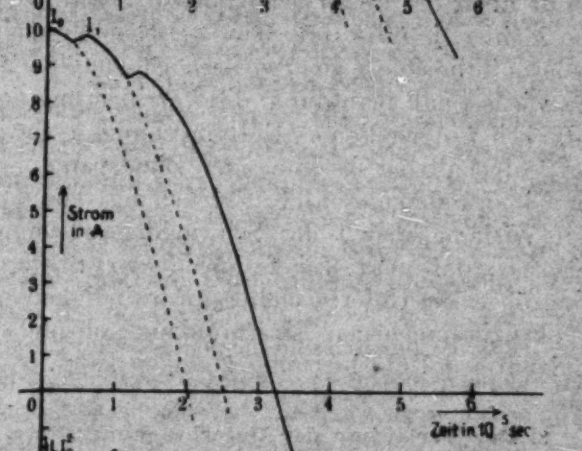
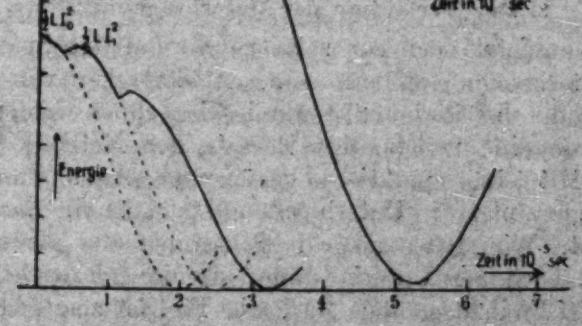



Fig. 55c.




strecke zu verlängern und eine neue Unterbrechung zu bewirken. Diese setzt bei ihrem schließlichen Eintreten nun

aber eine entsprechend verringerte magnetische Energie $\frac{1}{2}LJ_1^2$ in Schwingung. Dementsprechend steigt auch die Spannungskurve an der Unterbrechungsstelle zu einer kleineren Amplitude an. Schneidet auch diese zweite Spannungskurve wieder die Funkenspannungsgerade z. B. bei $b$, so wiederholt sich alles wie beim erstenmal und es geht abermals ein Teil der für die Schwingung verfügbaren Energie verloren. Bei der abermaligen Unterbrechung steht also ein noch viel kleinerer Teil der ursprünglich vorhandenen Energie zur Verfügung und die Spannungskurve wächst an der Unterbrechungsstelle zu einer noch kleineren Amplitude an. Auf diese Art muß schließlich eine Unterbrechung auftreten, nach der die Spannungskurve die Funkenspannungsgerade nicht mehr schneidet, so daß die Schwingung endlich ungestört ausschwingen kann. Die Energie aber, die in der schließlichen Schwingung steckt, ist um so kleiner, je öfter das Spiel zwischen Funkenzündung und Wiederunterbrechung sich wiederholen mußte. Man sieht auch hier wieder, daß man durch die Verringerung der Stromstärke $J_0$ bei festgehaltener Unterbrechungsgeschwindigkeit, d. h. bei festgehaltener Neigung der Zündspannungsgeraden, stets zu einer funkenlosen Unterbrechung kommen kann, d. h. den Wirkungsgrad 1 der Schwingungserregung erzielen kann. Ferner, daß man bei festgehaltener Stromstärke $J_0$ durch Vergrößern der Unterbrechungsgeschwindigkeit, abgesehen von der oben besprochenen Einschränkung, ebenfalls stets zu einer funkenfreien Unterbrechung kommen kann.

### 8. Der Verlauf an der Unterbrechungsstelle.

Wenn jetzt noch der zeitliche Verlauf der Spannung an der Unterbrechungsstelle in seiner Abhängigkeit von den Konstanten der beteiligten Stromkreise berechnet werden könnte, so würde eine vollständige Theorie der Methode gewonnen sein. Mit einer praktisch genügenden Annäherung glückt dies, indem man die Unterbrechungsstelle als eine Kapazität $C$ einführt. Wir stellen also die Schaltung, von allem Beiwerk befreit, nach der Unterbrechung als ein gekoppeltes System von zwei Freiheitsgeraden dar, wie Fig. 56 zeigt. Es ist gebildet aus dem Kreise $I$, bestehend aus einer Kapazität

$$C_1 = \frac{C_u \cdot C_p}{C_u + C_p},$$

sowie den Induktivitäten $l$ und $L$, und dem Kreise *II* (unserem Schwingungskreise), bestehend aus einer Kapazität $C_2$ und der Induktivität $L$. Die Induktivität $L$ ist beiden gemeinsam, so daß für den Kopplungskoeffizienten $k$ die Beziehungen

$$k^2 = \frac{L}{L+l}$$

und

$$1 - k^2 = \frac{l}{L+l}$$

gelten. Die Kapazität $C_u$ entsteht erst im Augenblicke des Ausschaltens; auch bleibt sie während der Schwingung nicht konstant, sondern wird mit zunehmendem Abstand der Unterbrechungselektroden kleiner. Da sich diese Änderung aber nicht exakt fassen läßt, muß man sich begnügen, die Vorgänge für konstantes $C_u$ zu berechnen und die durch die Veränderungen von $C_u$ zu erwartenden Modifikationen des Ergebnisses schätzungsweise zu erfassen. Für die so schematisierte Schaltung haben wir zu berechnen, wie die Spannung an $C_u$ verläuft, wenn der in $L$ fließende Strom $J_0$ plötzlich ausgeschaltet wird oder, wie man auch sagen kann, wenn der Strom $-J_0$ zugeschaltet wird.

So kann der Ausschaltvorgang auf einen Einschaltvorgang zurückgeführt werden, welcher sich leichter theoretisch erfassen läßt.

Solche Einschaltvorgänge lassen sich nämlich prinzipiell für Systeme beliebiger Freiheitsgerade sehr elegant nach einer von Heaviside gegebenen, kürzlich von K. W. Wagner[1]) bewiesenen, und fruchtbar gemachten allgemeinen Methode behandeln: Man denkt sich das System in einer erzwungenen Schwingung, bei der alle Systemgrößen das Zeitgesetz const. $e^{pt}$ befolgen. Diese Schwingung soll dadurch zustande gekommen sein, daß an Stelle des konstanten Stromes $J_0$ ein Strom von der Größe $Je^{pt}$ aufgeprägt ist. Dann erscheint die Spannung zwischen den Punkten $a$ und $b$ in der Form $V_p = \bar{V}e^{pt}$. $Z$ ist eine Funktion von $p$, die sich durch Einsetzen der Ausdrücke $Je^{pt}$ und $\bar{V}e^{pt}$ in die Systemgleichungen ergibt. Dieses $Z$ wird berechnet (Schritt 1). Nun zieht man die Wurzeln $p_1, p_2 \dots p_\nu$ der Gleichung $Z = 0$ (Schritt 2). Dann ergibt

1) K. W. Wagner, Archiv für Elektrotechnik 4. 5. u. 6. H. 1916.

sich der Verlauf der durch das Einschalten des konstanten Stromes $J_0$ zwischen den Punkten $a$ und $b$ hervorgerufenen Spannung aus

$$V = \frac{J_0}{Z(0)} + J_0 \sum \frac{e^{p_\nu t}}{p_\nu \left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=p_\nu}} \qquad \text{(Schritt 3)}.$$

Wie oben gesagt, ergibt dieselbe Rechnung den Verlauf von $V$ beim Ausschalten eines konstanten Stromes $J_0$, wenn man dieses Ausschalten als Zuschalten des Stromes $-J_0$ zu dem bestehenden $J_0$ auffaßt. Hat man so den Verlauf von $V$ gefunden, so ergibt sich die gesuchte Spannung $V_u$ an der Kapazität $C_u$ aus den Beziehungen:

$$V = V_p + V_u, \qquad V_p = \frac{\int J_1 \, dt}{C_p}, \qquad V_u = \frac{\int J_1 \, dt}{C_u}.$$

Somit

$$\frac{V_u}{V_p} = \frac{C_p}{C_u}$$

und

$$\frac{V_u}{V_p + V_u} = \frac{V_u}{V} = \frac{C_p}{C_p + C_u},$$

woraus

$$V_u = \frac{C_p}{C_p + C_u} V.$$

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich in unserem Falle folgendermaßen:

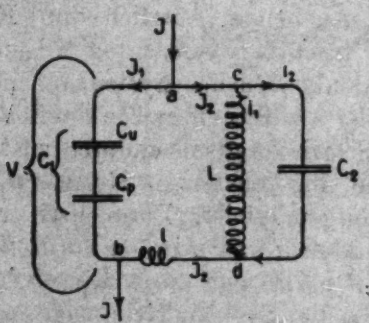



Fig. 56.

Der Strom $J_0$ verzweigt sich bei $a$ und $b$ in die Teile $J_1$ und $J_2$. $J_2$ verzweigt sich bei $c$ und $d$ in die Teile $i_1$ und $i_2$.

Dann gelten folgende Beziehungen:

(1) $$J = J_1 + J_2,$$

(2) $$J_2 = i_1 + i_2,$$

(3) $$V = \frac{\int J_1 \, dt}{C_1} \quad \text{oder} \quad J_1 = \frac{C_1 \, dV}{dt},$$

(4) $$V = l\frac{dJ_2}{dt} + L\frac{di_1}{dt},$$

(5) $$L\frac{di_1}{dt} - \frac{\int i_2 \, dt}{C_2} = 0.$$

Gleichung (4) wird mit Benutzung von (5)

$$V = l\frac{dJ_2}{dt} + \frac{\int i_2 \, dt}{C_2},$$

woraus nach (2) folgt

$$V = l\frac{dJ_2}{dt} + \frac{1}{C_2}\int J_2 \, dt - \frac{1}{C_2}\int i_1 \, dt.$$

Wir differenzieren zweimal nach $t$ und erhalten:

$$\frac{d^2V}{dt^2} = l\frac{d^2J_2}{dt^2} + \frac{1}{C_2}\frac{dJ_2}{dt} - \frac{1}{C_2}\frac{di_1}{dt}.$$

Aus (4) entnehmen wir:

$$\frac{di_1}{dt} = \frac{V}{L} - \frac{l}{L}\frac{dJ_2}{dt}$$

und setzen es ein. So wird:

$$\frac{d^2V}{dt^2} + \frac{V}{C_2 L} = l\frac{d^2J_2}{dt^2} + \frac{1}{C_2}\frac{dJ_2}{dt} + \frac{1}{C_2}\frac{l}{L}\frac{dJ_2}{dt}.$$

Mit Hilfe von (1) und (3) eliminieren wir $J_0$ und erhalten schließlich als Differentialgleichung unseres Systems:

(6) $$\frac{d^2V}{dt^2} + \frac{V}{C_2 L} = l\frac{d^2\left(J - C_1\frac{dV}{dt}\right)}{dt^2} + \frac{1}{C_2}\frac{d\left(J - C_1\frac{dV}{dt}\right)}{dt}\left(1 + \frac{l}{L}\right).$$

Nach Schritt 1 der Heavisideschen Vorschrift setzen wir:

$$V = \bar{V}e^{pt}, \quad J = Je^{pt},$$

$$Vp^2 + \frac{\bar{V}}{C_2 L} = lp^2(J - C_1 p\bar{V}) + \frac{p}{C_2}(J - Cp\bar{V}) \cdot \left(1 + \frac{l}{L}\right),$$

oder geordnet:

$$p^4 l C_1 \bar{V} + p^3 \bar{V}\left(1 + C_1 \frac{L+l}{L C_2}\right) + \frac{\bar{V}}{L C_2} = p^3 l J + p J \frac{L+l}{L C_2},$$

woraus sich ergibt:

$$Z = \frac{p^4 l C_1 + p^2\left(1 + C_1 \frac{L+l}{L C_2}\right) + \frac{1}{C_2 L}}{p^3 l + p \frac{L+l}{L C_2}}.$$

Wir führen ein:

$$\omega_2^2 = \frac{1}{L C_2}, \quad \omega_1^2 = \frac{1}{(L+l) C_1},$$

wo $\omega_1$ und $\omega_2$ die Frequenzen der beiden gekoppelten Kreise sind. Ferner

$$k^2 = \frac{L}{L+l}$$

und

$$k^2 - 1 = \frac{l}{L+l},$$

$$Z = \frac{p^4(1-k^2) + p^2(\omega_1^2 + \omega_2^2) + (\omega_1 \omega_2)^2}{p\left(\frac{p^2}{C_1} 1 - k^2 + \frac{1}{C_1}\omega_2^2\right)}.$$

Nach Schritt 2 der Vorschrift von Heaviside wird $Z = 0$ gesetzt:

$$0 = p^4(1-k^2) + p^2(\omega_1^2 + \omega_2^2) + (\omega_1 \omega_2)^2.$$

Diese biquadratische Gleichung hat vier konjugiert komplexe Wurzeln:

$$(7a) \quad \begin{matrix} p_1 = & ja, \\ p_2 = & -ja, \end{matrix} \quad \text{wo } a^2 = \frac{+\omega_1^2 + \omega_2^2 - \sqrt{(\omega_1^2 + \omega_2^2) - 4(1-k^2)(\omega_1 \omega_2)^2}}{2(1-k^2)}.$$

Es ist also:

$$p_1^2 = p_2^2 = -a^2,$$

$$(7b) \quad \begin{matrix} p_3 = & jb, \\ p_4 = & -jb, \end{matrix} \quad \text{wo } b = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2 + \sqrt{(\omega_1^2 + \omega_2^2)^2 - 4(1-k^2)(\omega_1 \omega_2)^2}}{2(1-k^2)},$$

also

$$p_3^2 = p_4^2 = -b^2$$

Schritt 3 der Heavisideschen Vorschrift liefert damit:

$$(8) \quad \begin{cases} V = \dfrac{\bar{J}}{Z(0)} \\ + J\left(\dfrac{e^{p_1 t}}{p_1\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=p_1}} + \dfrac{e^{p_2 t}}{p_2\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=p_2}} + \dfrac{e^{p_3 t}}{p_3\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=p_3}} + \dfrac{e^{p_4 t}}{p_4\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=p_4}}\right). \end{cases}$$

Nun ist $Z(0) = \infty$.

Ferner ergibt sich:

$$(9)\quad \left\{\frac{\frac{1}{dZ}}{dp} = \frac{\frac{p^2}{C_1^2}[p^2(1-k^2)+\omega_2^2]^2}{\left\{\frac{p^2}{C_1}[p^2(1-k^2)+\omega_2^2]\cdot[4p^2(1-k^2)+2\omega_1^2+2\omega_2^2] - \frac{1}{C_1}[p^4(1-k^2)+p^2(\omega_1^2+\omega_2^2)+(\omega_1\omega_2)^2]\cdot[8p^2(1-k^2)+\omega_2^2]^2\right\}}\right.$$

da in

$$\frac{\frac{1}{dZ}}{dp}$$

$p$ nur als Quadrat vorkommt, wird

$$\frac{1}{\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=+ja}} = \frac{1}{\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=-ja}}$$

und

$$\frac{1}{\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=+jb}} = \frac{1}{\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=-jb}}.$$

Wir können also Gleichung (8) schreiben:

$$(10)\quad V = J\left[\frac{1}{\frac{a}{2}\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p^2=-a^2}}\left(\frac{e^{jat}-e^{-jat}}{2j}\right) + \frac{1}{\frac{b}{2}\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p^2=-b^2}}\left(\frac{e^{jbt}-e^{-jbt}}{2j}\right)\right].$$

Die Gleichung hat also die Form:

$$(11)\qquad V = J(A\sin at + B\sin bt).$$

Ganz allgemein läßt sich die Gleichung (10) nicht diskutieren. Sie nimmt aber relativ einfache Gestalt an für die Grenzfälle, daß die Eigenschwingungen der beiden gekoppelten Schwingungskreise erstens sehr verschieden sind, $\omega_1 \gg \omega_2$, $\omega_2 \gg \omega_1$, zweitens die Eigenschwingungen der beiden Kreise nahe übereinstimmen, $\omega_1 = \omega_2$.

Fall (1): $\omega_1 \gg \omega_2$.

Die Gleichung (7a) schreiben wir in der Form:

$$a^2 = \frac{1+\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2 - \sqrt{\left[1+\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2\right]^2 - 4(1-k^2)\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2}}{\frac{2(1-k^2)}{\omega_1^2}}.$$

Wir ergänzen den Ausdruck unter der Wurzel zum vollen Quadrat

$$\sqrt{1+2\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2-\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^4+4(1-k^2)\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^4-4(1-k^2)\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2+4(1-k^2)\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^4},$$

und finden schließlich:

$$(12)\qquad \begin{cases} a_2^2 = \dfrac{1+\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2-1-\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2+2(1-k^2)\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2}{\frac{2(1-k^2)}{\omega_1^2}} \\ \qquad = \omega_2^2. \end{cases}$$

Gleichung (7b) schreiben wir in der Form:

$$b^2 = \frac{1+\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2+\sqrt{\left[1+\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2\right]^2-4(1-k^2)\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2}}{\frac{2(1-k^2)}{\omega_1^2}},$$

$\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2$ wird gegen Eins vernachlässigt, und wir erhalten:

$$(13)\qquad \begin{cases} b^2 = \dfrac{2}{\frac{l}{2\sqrt{L+l\omega_1^2}}} = \dfrac{1(L+l)}{l(L+l)C_1}, \\ b^2 = \dfrac{1}{lC_1}. \end{cases}$$

Für die folgenden Rechnungen schreiben wir Gleichung (9) in der Form:

$$\frac{1}{\frac{dZ}{dp}} = \frac{N}{LM-QP},$$

wo

$$N = \frac{1}{C_1^2}[p^2(1-k^2)+\omega_2^2]^2,$$

$$L = \frac{1}{C_1}[p^2(1-k^2)+\omega_2^2],$$

$$M = 4p^2(1-k^2)+2\omega_1^2+2\omega_2^2,$$

$$Q = p^2(1-k^2)+\omega_1^2+\omega_2^2+\frac{(\omega_1\omega_2)}{p^2}.$$

$$P = \frac{1}{C_1}[3p^2(1-k^2)+\omega_2^2].$$

Wir berechnen damit:

$$\frac{1}{\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p^2=-a^2}} = \frac{N_1}{L_1M_1-Q_1P_1},$$

wo

$$N_1 = \frac{1}{C_1^2}[-\omega_2^2(1-k^2)+\omega_2^2] = +\frac{\omega_2^2 k^2}{C_1} = \left(\frac{L}{C_1 L C_2 (L+l)}\right)^2$$
$$= \frac{\omega_1^4}{C_2^2},$$

$$L_1 = \frac{\omega_1}{C_2},$$

$$M_1 = -4\omega_2^2(1-k^2) + 2\omega_1^2 + 2\omega_2^2,$$

der Ausdruck $4\omega_2^2(1-k^2)$ kann gegen $2\omega_1^2 + 2\omega_2^2$ vernachlässigt werden; daher:

$$= 2\omega_1^2 + 2\omega_2^2,$$

$$Q_1 = -\omega_2^2(1-k^2) + \omega_1^2 + \omega_2^2 - \frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1^2}$$
$$= \omega_2^2 k^2,$$

$$P_1 = \frac{1}{C_1}[-3\omega_2^2(1-k^2)+\omega_2^2]$$
$$= \frac{\omega_2^2}{C_1},$$

$$L_1 M_1 = \frac{\omega_1^2}{C_2}(2\omega_1^2 + 2\omega_2^2),$$

$$Q_1 P_1 = \frac{\omega_2^4 k^2}{C_1}$$
$$= \frac{\omega_2^2 \omega_1^2}{C_2};$$

so daß schließlich:

$$\frac{1}{\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p^2=-a^2}} = \frac{\frac{\omega_1^4}{C_2^2}}{\frac{1}{C_2}[\omega_1^2(2\omega_1^2+2\omega_2^2) - \omega_2^2\omega_1^2]}$$
$$= \frac{1}{2C_2\left[1+\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2\right]},$$

daraus folgt der Koeffizient $A$ in Gleichung (11):

$$A = \frac{1}{\frac{a}{2}\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=-a^2}} = \frac{2\sqrt{LC_2}}{2C_2\left[1+\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2\right]},$$

kann $\omega_2$ gegen $\omega_1$ vernachlässigt werden, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (12):

$$A = \sqrt{\frac{L}{C_2}},$$

auf die gleiche Weise finden wir:

$$B = \frac{1}{\frac{b}{2}\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p^2=-b^2}} = \frac{2\sqrt{lC_1}}{2C_1}$$

$$= \sqrt{\frac{l}{C_1}}.$$

Damit wird schließlich $V$ die Spannung zwischen den Punkten $a$ und $b$ für den Fall, daß $\omega_1 > \omega_2$, $C_2 > C_1$, $L > l$:

$$(14) \qquad V_1 = J_0\left(\sqrt{\frac{l}{C_2}} \sin \frac{1}{\sqrt{LC_2}} t + \sqrt{\frac{l}{C_1}} \sin \frac{1}{\sqrt{lC_1}} t\right),$$

für $l = 0$ geht die Gleichung über in:

$$(14a) \qquad V_1 = J_0\left(\sqrt{\frac{L}{C_2}} \sin \frac{1}{\sqrt{LC_2}} t\right).$$

Nach dem gleichen Verfahren, wie es im vorigen zur Berechnung von Gleichung (14) ausführlich dargelegt wurde, ergibt sich für den Fall, daß $\omega_2 > \omega_1$, $C_1 > C_2$, $L > l$:

$$(15) \quad \begin{cases} V_{II} = J_0\left(\sqrt{\frac{L+l}{C_1}} \sin \frac{1}{\sqrt{(L+l)C_1}} t \right. \\ \qquad\qquad \left. + \frac{LC_2}{C_1^2(L+l)} \sqrt{\frac{lLC_2}{L+l}} \sin \sqrt{\frac{L+l}{lLC_2}} t\right), \end{cases}$$

für $l = 0$ geht die Gleichung über in:

$$(15a) \qquad V_{II} = J_0\left(\sqrt{\frac{L}{C_1}} \sin \frac{1}{\sqrt{LC_1}} t\right),$$

für den Fall, daß $\omega_1 = \omega_2$, $C_1 = C_2$, $L > l$ finden wir:

$$(16) \quad \begin{cases} V_{III} = J_0\left(\frac{\sqrt{C_1}\sqrt{L(L+l)} + k C_2 \sqrt{L(L+l)}}{C_1 + k^2 C_2} \right. \\ \qquad \sin \frac{t}{\sqrt{C_1}\sqrt{L(L+l)} + k C_2 \sqrt{L(L+l)}} + \frac{\sqrt{C_1}\sqrt{L(L+l)} - k C_2 \sqrt{L(L+l)}}{C_1 + k^2 C_2} \\ \qquad\qquad \left. \sin \frac{t}{\sqrt{C_1}\sqrt{L(L+l)} - k C_2 \sqrt{L(L+l)}}\right), \end{cases}$$

für $l = 0$ geht die Gleichung über in:

$$(16a) \qquad V_{III} = J_0\left(\sqrt{\frac{L}{C_1 + C_2}} \sin \frac{t}{\sqrt{L(C_1 + C_2)}}\right).$$

#### 4. Diskussion der Schlußformeln.

Von den drei hier durchgerechneten Fällen (14), (15), (16) kommt praktisch nur Fall (14) für uns in Betracht, weil

$$C_1 = \frac{C_u \cdot C_p}{C_u + C_p}$$

stets so klein gegen $C_2$ ist, daß man $C_1$ mit $C_u$ identisch setzen kann. Das zeigt folgende Überschlagsrechnung: Die Größenordnung von $C_p$ war bei den Versuchen 10 $MF = 10^7$ cm, die Größenordnung der erregten Schwingungszeiten $= 10^{-4}$ sec. Bei einer Unterbrechungsgeschwindigkeit von beispielsweise 10 m/sec wächst der Elektrodenabstand schon nach $10^{-6}$ sec. $= 10^{-2}\,T$ auf $10^{-3}$ cm, was bei einer Elektrodenfläche von 1 qcm die Kapazität $C = 100$ cm ergeben würde. Somit wäre schon nach so kurzer Zeit der Wert

$$\frac{C_p}{C_u + C_p} \quad \text{auf} \quad \frac{100000}{100001}$$

gewachsen. Aus demselben Grunde stellt wegen der Beziehung:

$$V_u = \frac{C_1}{C_u} V$$

der Verlauf von $V$ ohne weiteres auch den Verlauf der Spannung $V_u$ an der Unterbrechungsstelle dar, und wir können die Diskussion sofort an die Gleichung (14) anschließen.

Die Gleichung (14) zeigt zunächst exakt die schon oben benutzte Tatsache, daß die Amplitude von $V$ der Beladungsstromstärke $J_0$ der Induktivität $L$ proportional ist, woraus sich die unter 1. und 2. zusammengefaßten Versuchsergebnisse erklären ließen. Weiter zeigt Gleichung (14), daß das Anwachsen von $V_u$ durch Übereinanderlagerung zweier Spannungswellen entsteht, wovon die eine eine relativ kleine Amplitude

$$J_0 \sqrt{\frac{L}{C_u}}$$

und niedrige Frequenz

$$\frac{1}{\sqrt{L\,C_2}},$$

die andere relativ große Amplitude

$$J_0 \sqrt{\frac{l}{C_1}} = J_0 \sqrt{\frac{l}{C_u}}$$

und hohe Frequenz hat. Die erstere wird von der im Schwingungskreise auftretenden Schwingung veranlaßt, um die es uns bei der ganzen Methode zu tun ist, die andere durch eine auf dem Wege $C_1 l C_2$ verlaufende Schwingung hervorgerufen, für die $C_2$ wegen ihrer relativen Größe gegenüber $C_1$ wie ein Kurzschluß wirkt. Das Auftreten dieser letzteren Welle bedeutet, daß das Vorhandensein auch nur kleiner Induktivität $l$ im Kreise I die Neigung zur Funkenbildung außerordentlich steigern muß. Es entscheidet nämlich das zweite Glied der Gleichung (14) fast allein darüber, ob die entstehende Spannung die Funkenspannungslinie überschneidet oder nicht (vgl. Fig. 58). Denn da wegen der relativ großen Amplitude und Frequenz $V_w$ sehr rasch anwächst, ist die Gefahr eines Überschneidens der Funkenspannungslinie schon bei relativ kleinen Werten von $J_0$ gegeben. Mit anderen Worten: die kritische Stromstärke wird durch Anwesenheit von $l$ erheblich herabgesetzt, wie es auch die Versuchsergebnisse unter 8. aussprechen.

Man kann unter Benutzung der Spannungsgleichung (14) prinzipiell die kritische Stromstärke so berechnen, daß man diejenigen Werte von $J_0$ aufsucht, welche die $V$-Kurve mit der Funkenspannungslinie eben zum Tangieren bringt. Bei den erheblichen mathematischen Schwierigkeiten, die diesem Verfahren entgegenstehen, haben wir uns mit folgender Annäherungsbetrachtung begnügt, welche zeigt, daß unsere Theorie auch in den Einzelheiten die Ergebnisse unserer Versuche richtig beschreibt. Wir berechnen nämlich aus Gleichung (14) dasjenige $J_0$, welches zur Zeit $t = 0$ einen der Funkenspannungslinie parallelen Anstieg der Spannung liefern würde. Für den Fall, daß nur das zweite Glied der Gleichung (14) zu berücksichtigen ist, wird

$$\frac{d V_w}{d t} = \frac{J_0}{C_1} \cos \frac{1}{\sqrt{l C_1}} t,$$

dies ergibt zur Zeit

$$t = 0 \left(\frac{d V_w}{d t}\right)_{t=0} = \frac{J_0}{C_1}$$

Ist $V_f = \alpha + \beta t$ die Gleichung der Funkenspannungslinie, so ist

$$\frac{d V_f}{d t} = \beta,$$

und es ergibt sich aus

$$\frac{J_0}{C_1} = \beta$$

der Wert

$$J_0 = \beta C_1 = \beta \frac{C_u \cdot C_p}{C_u + C_p}.$$

Wäre $J_k$ einfach proportional $J_0$, so würde die kritische Stromstärke hiernach mit wachsendem $C_u$ immer mehr wachsen und sich asymptotisch dem konstanten Werte $\beta$ nähern, weil mit wachsendem $C_p$, $C_1$ asymptotisch gegen Eins wächst.

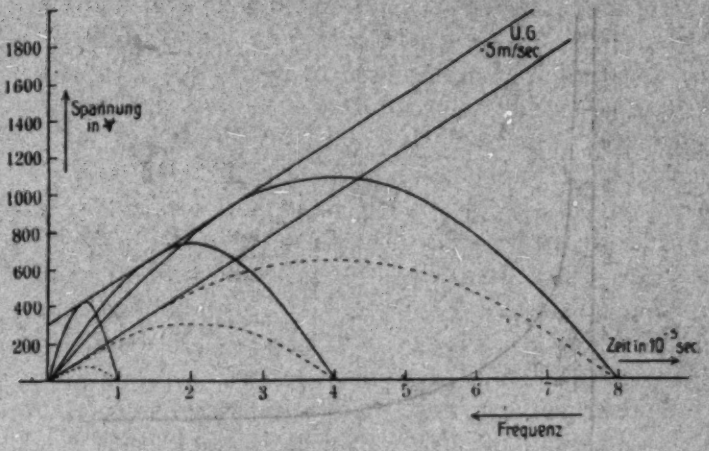



Fig. 57.

Daß wir $J_k$ in erster Annäherung wirklich dem $J_0$ proportional setzen dürfen, zeigt folgende Überlegung. In Fig. 57 ist für verschiedene Frequenzen und für die kleine Unterbrechungsgeschwindigkeit 5 m/sec gezeichnet, wie sich die mit den Werten $J_0$ erhaltenen $V_u$-Kurven zu den mit den Werten $J_k$ erhaltenen, verhalten. Fig. 58 bringt dementsprechend das Verhältnis

$$\gamma = \frac{J_k}{J_0}$$

zur Darstellung.

Man sieht, daß dieses $\gamma$ zwar mit zunehmender Frequenz zunimmt, daß ein erhebliches Anwachsen aber nur in dem Falle stattfindet, wo die Berührung der Funkenspannungslinie mit der $V_u$-Kurve sehr nahe an dem Gipfel erfolgt. Dies geschieht um so mehr, je höher die Frequenz und je kleiner die Unterbrechungsgeschwindigkeit ist. Die Bedingungen unserer Versuche mit Unterbrechungsgeschwindigkeiten von 30 m/sec

und Schwingungszeiten von der Größenordnung $10^{-4}$ sec. sind, derart, daß demnach $\gamma$ als konstant angesehen werden kann.

Wir können also schreiben:

$$J_k = \frac{C_u \cdot C_p}{C_u + C_p} \gamma \cdot \beta = \text{Const.} \frac{C_u \cdot C_p}{C_u + C_p} .$$

Danach wäre $J_k$ sowohl von $l$ wie von $C_2$ und $L$ unabhängig, während wir bei unseren Versuchen eine solche Abhängigkeit

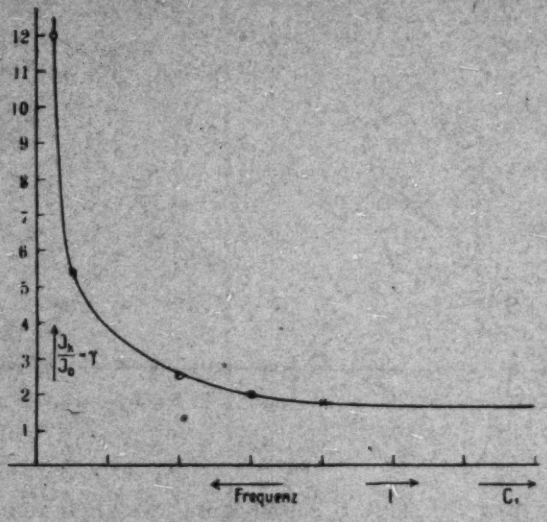



Fig. 58.

gefunden haben. Dazu ist folgendes zu sagen: Unsere Theorie enthält Vernachlässigungen, die auf der Kleinheit des Ausdruckes $l/L+l$ beruhen. Sobald $l$ etwas höhere Werte bekommt, ist diese Vernachlässigung nicht mehr gestattet. Daß dann in der Tat $J_k$ mit wachsendem $l$ kleiner werden muß, ergibt sich auch ohne Rechnung aus der Betrachtung der über $C_1 l C_2$ verlaufenden Schwingungswelle. Diese Welle entsteht dadurch, daß die magnetische Energie $\frac{1}{2} l J_0^2$ sich an der Unterbrechungsstelle in elektrische verwandelt. Die Spannungsamplitude $V_u$ an der Unterbrechungsstelle ergibt sich bei dieser Betrachtung aus $\frac{1}{2} l J_0^2 = \frac{1}{2} C_u V_u^2$ zu

$$V_u = J_0 \sqrt{\frac{l}{C_u}},$$

d. h. sie wächst mit $\sqrt{l}$.

In so einfacher Weise spielt sich das Anwachsen von $V_2$ infolge der über $C_1 l C_2$ verlaufenden Schwingung aber nicht

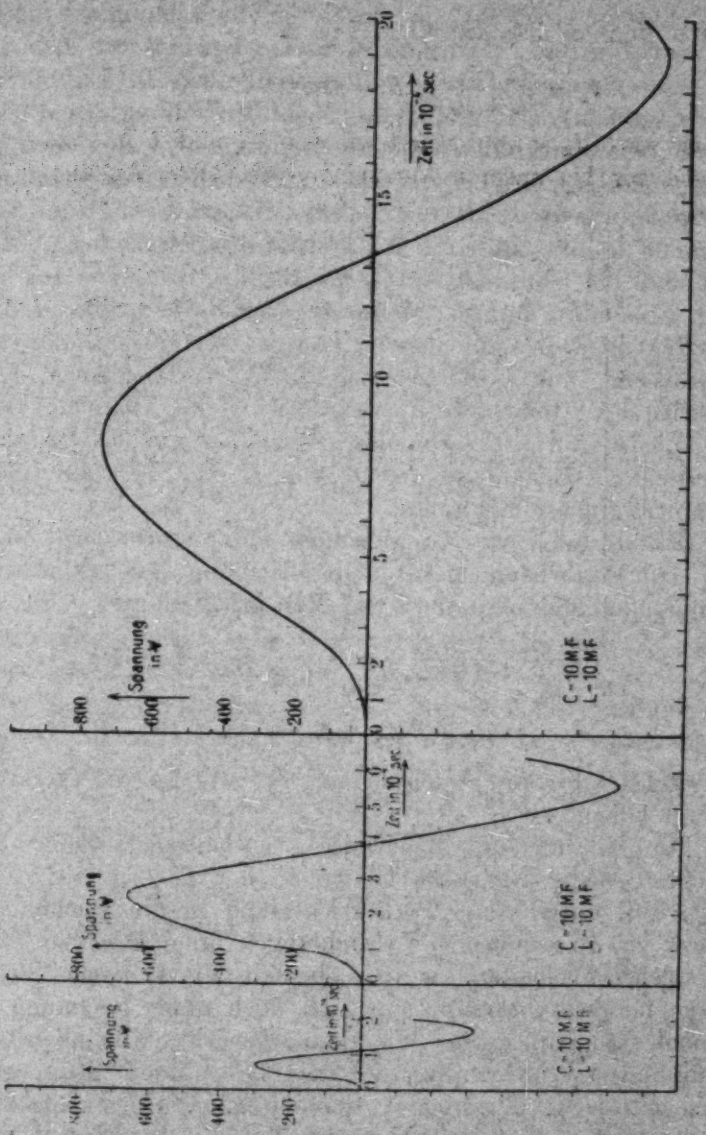



Fig 59.

ab. Es ist dabei ja stets vorausgesetzt, daß $C_2$ beim Durchgang dieser Schwingung gar keine Spannung entwickelt, was

aus der Annahme $\omega_1 > w_2$ und $C_2 > C_1$ folgt. In Wahrheit wächst $V_w$ infolge der über $C_1 l C_2$ laufenden Schwingung stärker an, als es unter Annahme eines durch $C_2$ bewirkten Kurzschlusses geschieht, und zwar um die Spannung, welche sich an $C_2$ ausbildet. Wegen des Vorhandenseins von $L$ bildet sich diese Spannung aber oszillatorisch aus. In Fig. 59 ist nach einer hier nicht wiedergegebenen Berechnung dargestellt, wie die Spannung an $C_2$ wächst, wenn man in den Zweig 1 (bei geschlossenem Unterbrecher) plötzlich eine konstante elektromotorische Kraft einschaltet, und zwar für drei verschiedene Induktivitäten $L$ bei konstant gehaltenem $C_2$. Man sieht, daß die Spannung an $C_2$ bei Beginn, worauf es für uns allein ankommt, um so langsamer wächst, je größer $L$ ist. Überträgt man dies auf unseren Fall, so ist deutlich, daß eine Vergrößerung von $L$ den Anstieg von $V_w$ verlangsamen, d. h. die kritische Stromstärke $J_k$ vergrößern muß. Diese mit dem Vorhandensein von $l$ verbunden gefundene, zunächst paradox anmutende Abhängigkeit des $J_k$ von $L$ (vgl. Fig. 42) findet so ihre zwanglose Erklärung.

Daß $J_k$ auch von $C_2$ abhängen muß, ergibt sich, wenn man den Betrachtungen beide in Gleichung (14) enthaltenen Spannungswellen zugrunde legt. Man erhält dann

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0} = J_0 \frac{1}{C_1 + C_2}$$

und damit

$$J_0 = \beta (C_1 + C_2) = J_k.$$

$J_k$ wächst also mit wachsendem $C_2$, wie es die Versuche gezeigt haben.

Den Einfluß eines im Kreise I enthaltenen, nicht überbrückten Widerstandes haben wir in der Theorie nicht verfolgt, weil durch seine Berücksichtigung in die Rechnungen schwer zu überwindende Verwicklungen hineinkommen. Daß ein solcher Widerstand $w$ aber ebenfalls die kritische Stromstärke herabsetzen muß, läßt sich auch ohne Rechnung erkennen. Denn ein solcher Widerstand bewirkt, daß eine größere Spannung $V$ zur Erzeugung eines bestimmten Stromes $J_0$ nötig ist, als wenn $w$ nicht vorhanden wäre. Umgekehrt kann man schließen, daß das Verschwinden des Stromes $J_0$ eine größere Spannung $V$ hervorbringt, wenn $w$ vorhanden ist, als wenn dies nicht der Fall ist. Der während des Fließens

des Stromes $J_0$ vom Widerstande verbrauchte Spannungsabfall $J_0 . w$ wird bei der Unterbrechung des Stromes gewissermaßen frei und erhöht die zwischen $a$ und $b$ herrschende Spannung.

Die von uns gefundene Wirksamkeit einer Überbrückung von $l$ und $w$ durch eine Kapazität $C_p$ tritt aus den vorstehenden Erörterungen klar zutage: die Überbrückungskapazität $C_p$ entfernt jene beiden schädlichen Bestandteile aus dem Schwingungssystem und macht damit das zweite Glied der Gleichung(14) unwirksam. Ist die Überbrückung vollzogen, so entscheidet lediglich noch die Gleichung

$$V_a = J_0 \sqrt{\frac{L}{C_2}} \sin \frac{1}{\sqrt{L C_2}},$$

ob ein Überschneiden der Funkenspannungslinie eintritt oder nicht. Da die Amplitude dieser Welle kleiner und die Frequenz größer ist, so muß eine erhebliche Vergrößerung der kritischen Stromstärke die Folge der Überbrückung sein, wie wir dies auch beobachtet haben. Bilden wir wieder

$$\left(\frac{dV_a}{dt}\right)_{t=0} = \frac{J_0}{C_2},$$

so ergibt sich wie oben $J_0 = \beta . C_2$ und $J_k = \gamma . \beta . C_2$. Diese Beziehung erklärt ohne weiteres, warum $J_k$ mit $C_2$ wächst, aber von $L$ unabhängig ist, wie dies in 5. der Zusammenfassung hervorgehoben ist. Daß innere Widerstände $w_i$ und Induktivitäten $l_i$ sowohl bei $C_p$ wie bei $C_2$ die kritische Stromstärke wieder herabsetzen und die Neigung zur Funkenbildung wieder vergrößern müssen, ist ohne weiteres klar. Ist die Kapazität allein da, so wächst die Spannung zwischen den Punkten $c$ und $d$ nach der Unterbrechung von Null aus an. Ist die Induktivität $l_i$ oder Widerstand $w_i$ vorhanden, so springt diese Spannung sofort auf die Werte

$$J_0 w_i \quad \text{bzw.} \quad l_i \frac{dJ_0}{dt}$$

und wächst erst dann der Schwingung entsprechend an. Denn der Strom im Kapazitätszweig muß gleich mit dem Werte $J_0$ beginnen, und daher muß $dJ_0/dt$ im ersten Augenblick sehr groß sein. Die zwischen $c$ und $d$ liegende Spannung wird aber über $C_p$ sofort auf die Unterbrecherkapazität $C_u$ übertragen und schafft dort die Bedingungen zum Zünden.

Entsprechend verhält es sich mit Zusatzwiderstand oder Induktivität bei $C_p$. Diese inneren Widerstände bei der Kapazität $C_2$ hat F. F. Martens[1]) allein für die Funkenbildung verantwortlich machen wollen. Wir glauben gezeigt zu haben, daß sie aber erst eine Bedeutung gewinnen, wenn alle anderen Ursachen vermieden sind.

### 5. Praktische Folgerungen der Theorie.

Somit scheint durch unsere Versuche und die entwickelte Theorie eine völlige Aufklärung der Vorgänge gegeben, die sich bei der behandelten Methode der Schwingungserregung abspielen. Man ist dadurch in der Lage, diejenigen Bedingungen zu erkennen, welche erfüllt werden müssen, um diese Methode praktisch wirksam auszunutzen und Energieverluste dabei zu vermeiden.

Folgendes sind diese Bedingungen:

1. Möglichst große Unterbrechungsgeschwindigkeit.
2. Anwendung von Unterbrecherstrecken, die möglichst hohe Funkenspannungen besitzen, z. B. Unterbrecherstrecken, die in Öl oder dgl. eingebettet sind, oder Vakuumunterbrecher, oder Preßgasunterbrecher usw.
3. Anwendung möglichst großer Überbrückungskapazität $C_p$, deren Konstruktion möglichst kleinen inneren Widerstand und möglichst kleine innere Induktivität sicherstellt.
4. Anwendung möglichst großer Schwingungskreiskapazität $C_2$, deren Konstruktion möglichst jeden inneren Widerstand und jede innere Induktivität ausschließt.

Will man eine bestimmte Schwingungszahl herstellen, so führt die Forderung darauf, den Schwingungskreis mit möglichst großer Kapazität und möglichst kleiner Induktivität herzustellen. Um dann große Energie in Schwingung zu bringen, muß $J_0$ vergrößert werden, wodurch ja aber die Neigung zur Funkenbildung wächst. Es wird so praktisch wohl stets ein Kompromiß zwischen der Forderung eines nicht zu großen $J_0$ und einer nicht zu kleinen Kapazität $C_2$ geschlossen werden müssen. Auch scheint es, daß man Schwingungen sehr hoher Frequenz nach dieser Methode wohl nie mit besonders großer Energie wird herstellen können.

---

1) Zickner, Diss. Berlin 1914.

### 6. Anwendungen auf den Funkeninduktor.

Die gefundene Antwort auf die von uns behandelte Frage gestattet einige Anwendungen auf ein Problem, welches mit dem unsrigen sehr nahe verwandt ist, den Betrieb von Funkeninduktorien mit technischen Stromunterbrechern. Die Verwandtschaft tritt in der Skizze Fig. 60 deutlich zutage. Der

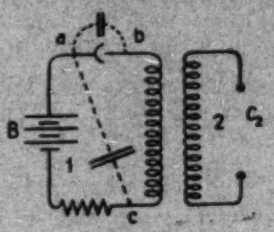



Fig. 60.

Unterschied besteht darin, daß die beiden schwingungsfähigen Kreise nicht durch eine gemeinsame Induktivität, sondern durch eine gegenseitige Induktivität gekoppelt sind. Ferner ist die Kapazität $C_2$ ziemlich klein. Auch hier muß das Auftreten des Unterbrechungsfunkens den Wirkungsgrad der in 2 entstehenden Schwingung, d. h. die Energie, die man sekundär bei einer Unterbrechung zur Verfügung gestellt bekommt, rasch herabsetzen. Mizuno[1]) hat das ganz ähnlich deutlich gemacht, wie wir es in Fig. 53 für unseren Fall taten. Zur Zurückdrängung der Funkenbildung pflegt man nach Fizeau dem Unterbrecher parallel zu $a\,b$ eine Kapazität zu schalten, und man weiß, daß es bei jedem Induktorium eine bestimmte Kapazität gibt, mit der man sekundär die größte Funkenlänge erzielt. Dies erklärt sich daraus, daß eine Vergrößerung der Kapazität über den Wert hinaus, der die Funkenbildung aufhebt, eine Vergrößerung der primären Schwingungszeit und damit eine Verlangsamung des Stromabfalles erzielt, woraus dann natürlich eine Verkleinerung der sekundären Funkenspannung erfolgt. Für unsere Schwingungserregungsschaltung haben wir eine der Unterbrechungsstelle parallel geschaltete Kapazität ebenfalls probiert, aber erheblich weniger gute Resultate erzielt wie mit unserer Überbrückungskapazität

1) Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 10. Auflage. 4. p. 796. 1914. Mizuno, Phil. Mag. 45. p. 447. 1898.

bei $a\,c$. Das ist auch leicht verständlich, denn bei der Schaltung $a\,b$ bietet man ja stets einen Weg, auf dem sich die in Kreis 2 schwingende Energie auf das leichteste in den Kreis 1 begeben kann, wo sie dann in den Widerständen stark gedämpft wird. Daher erhielten wir bei dieser Schaltung zwar auch funkenlose Unterbrechung, aber stets nur stark gedämpfte Schwingungen. Die Überbrückungskapazität zwischen $c$ und $d$ aber sorgt nicht nur für funkenfreie Unterbrechung, sondern verhindert auch den Übertritt der Schwingung in den Kreis I. Die in 2. erregte Schwingung wird nun nicht mehr gedämpft, als es den im Kreise II vorhandenen Bedingungen entspricht.

Man fragt sich sogleich, ob am Ende auch beim Induktionsapparat die Überbrückung bei $a$ und $c$ besser wäre als bei $a$ und $b$. Diese Frage muß man wohl verneinen, doch haben wir noch keine systematischen Versuche darüber angestellt. Denn den Hauptzweck der Überbrückungskapazität in unserem Falle, die so schädlichen Induktivitäten im Kreise I auszuschalten, erreicht man im Falle des Induktoriums wohl kaum. Denn wegen der großen Spannung der gewöhnlichen Induktorien bleibt ja eine durch die Streuinduktion hervorgerufene Induktivität stets übrig, auch wenn wir die Überbrückung $a$, $c$ gemacht haben. Würde man, worauf diese Überlegung drängt, geschlossene Eisenkerne verwenden, so würde man bei der Unterbrechung wegen der Hysteresisschleife keine genügende Änderung des Induktionsflusses erhalten. Immerhin sieht man, daß ein stärkeres Schließen des Eisenweges bis auf eine geringe Schlitzweite die Verhältnisse erheblich verbessern könnte. Dieser Weg ist ja auch von Hrn. Klingelfuß mit großem Erfolge beschritten worden.

Auch auf der Sekundärseite würde dadurch die nach unseren Versuchen und Überlegungen so schädliche Zusatzinduktivität, wie sie von der Streuinduktion veranlaßt wird, verkleinert. Dort wirkt nach unseren Ergebnissen aber auch ein Widerstand sehr schädlich. So sieht man, daß eine Verkleinerung des Sekundärwiderstandes große Verbesserung bringen muß, worauf die Technik ja auch schon empirisch gekommen ist.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß eine Behandlung des Induktoriums nach den Methoden dieser Arbeit gewiß manchen Aufschluß über diesen komplizierten Apparat bringen könnte.

### 7. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Methode, ein elektromagnetisches System dadurch zum Schwingen zu bringen, daß man einen in seiner Induktivität fließenden Strom $J_0$ unterbricht, auf ihren Wirkungsgrad untersucht und festgestellt, daß derselbe im allgemeinen äußerst klein ist.

2. Die Analyse des Unterbrechungsvorganges mit Hilfe der Braunschen Röhre zeigte, daß die an der Unterbrechungsstelle auftretenden Funken es sind, welche den schlechten Wirkungsgrad dieser Schwingungserregung bedingen.

3. Danach wurde nach derselben Methode der Einfluß der verschiedensten Versuchsbedingungen auf das Auftreten der Unterbrechungsfunken festgelegt.

4. Eine quantitative Übersicht über diese Einflüsse erhielt man durch die Methode der kritischen Stromstärken, d. h. durch Ermittlung derjenigen unterbrochenen Stromstärke, bei welcher unter den betreffenden Versuchsbedingungen der Unterbrechungsfunken jedesmal verschwindet.

5. Es wurde gezeigt, daß die untersuchte Methode der Schwingungserregung als Ausschaltvorgang eines gekoppelten Systems von zwei Freiheitsgeraden betrachtet werden kann.

6. Nach einem von Heaviside angegebenen und neuerdings von K. W. Wagner fruchtbar gemachten mathematischen Verfahren ließ sich unter gewissen vereinfachenden Annahmen eine mathematische Theorie des Vorganges entwickeln, die sich imstande erwies, die Beobachtungen bis in alle Einzelheiten richtig zu beschreiben.

7. Es wurde auf einige Folgerungen der vorstehenden Ergebnisse für die Theorie und Praxis der Induktionsapparate hingewiesen.

(Eingegangen 12. April 1918.)

## 2. *Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes*[1]; *von Gerhard Hettner.*

(Auszug aus dem experimentellen Teil der Berliner Dissertation.)

(Hierzu Tafel I.)

Die Kenntnis der ultraroten Absorption des Wasserdampfes ist in mehrfacher Hinsicht von großem Interesse. Erstens lassen sich aus dem Absorptionsspektrum des Wasserdampfes wichtige theoretische Schlußfolgerungen über den Bau und die Bewegung der Wasserdampfmoleküle ziehen, wodurch eine Prüfung der Bjerrumschen Theorie im besonderen und auch der Quantentheorie im allgemeinen ermöglicht wird. Hiervon wird in der anschließenden theoretischen Arbeit noch ausführlich die Rede sein. Zweitens hat die Wasserdampfabsorption für viele Vorgänge in der Erdatmosphäre eine große Bedeutung. Es sei nur an die Theorie von Arrhenius[2] erinnert, nach der der Gehalt der Atmosphäre an Wasserdampf und Kohlensäure für das Klima auf der Erde maßgebend ist und im besonderen die Eiszeiten durch eine Änderung dieses Gehaltes herbeigeführt worden sind.

Das ultrarote Wasserdampfspektrum ist daher schon mehrfach untersucht worden, hauptsächlich von Hrn. Paschen[3], von den Herren Rubens u. Aschkinass[4] und von Frl. v. Bahr[5]. Diese Arbeiten lassen jedoch keine Schlüsse auf die genaue Größe der Absorption zu. Es wurden nämlich als Absorptionsgefäße beiderseits offene Rohre be-

1) Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen waren schon im Herbst 1915 beendet; aus äußeren Gründen gelangen sie erst jetzt zur Veröffentlichung.

2) S. Arrhenius, Phil. Mag. (5) **41.** p. 237. 1896.

3) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. 1893; **51.** p. 1; **52.** p. 209; **53.** p. 335. 1894.

4) H. Rubens u. E. Aschkinass, l. c. **64.** p. 584; **65.** p. 241. 1898.

5) E. v. Bahr, Verh. d. D. Physik. Ges. **15.** p. 731, 1150. 1913.

nutzt, durch die Wasserdampf in konstantem Strome hindurchgeblasen wurde. Da man bei diesem Verfahren nicht sicher ist, ob der Wasserdampf das ganze Rohr ausfüllt oder ob er in der Nähe der Enden mit Luft vermischt ist, kann man die wirksame Schichtdicke nicht genau angeben. Wird dagegen, wie in der Arbeit von Frl. v. Bahr, die Absorption des in der Zimmerluft vorhandenen Wasserdampfes gemessen, so läßt sich wiederum die von der Strahlungsquelle emittierte Energie nur ungefähr bestimmen.

Noch andere Gründe ließen eine neue einheitliche Untersuchung des ultraroten Wasserdampfspektrums wünschenswert erscheinen. Die oben erwähnten Arbeiten von Hrn. Paschen stammen aus den Jahren 1893 und 1894, die Arbeit von den Herren Rubens u. Aschkinass aus dem Jahre 1898. Seit dieser Zeit haben sich die experimentellen Hilfsmittel, die uns zur Aufnahme ultraroter Spektra zur Verfügung stehen, wesentlich vervollkommnet. Es sei nur bemerkt, daß diese Untersuchungen noch mit dem Zirkonbrenner als Strahlungsquelle ausgeführt werden mußten. Daher war zu erwarten, daß sich jetzt das Wasserdampfspektrum mit weit größerer Dispersion würde aufnehmen lassen, und daß sich infolgedessen neue Einzelheiten zeigen würden. Diese Erwartung hat sich auch bestätigt.

Es wurde das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes vom sichtbaren Gebiete bis zu einer Wellenlänge von 34 $\mu$ aufgenommen. Die Ergebnisse der im langwelligen Teile dieses Spektralgebietes, von 7,5 $\mu$ ab, angestellten Messungen sind bereits veröffentlicht[1]), so daß auf sie nur kurz, und soweit es der Zusammenhang nötig macht, eingegangen zu werden braucht.

### Die Apparate.

Zu den Messungen wurden als *Strahlungsquellen* Nernstbrenner für 110 Volt und 1 Amp. benutzt. Wegen der erforderlichen Konstanz der Stromstärke wurden sie aus einer Akkumulatorenbatterie gespeist. Die Stromstärke wurde an einem ständig eingeschalteten Amperemeter kontrolliert; doch war es nur selten nötig, die Stromstärke während der Mes-

1) H. Rubens u. G. Hettner, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1916. p. 167; Verh. d. D. Physik. Ges. 18. p. 154. 1916.

sungen nachzuregulieren. Im langwelligeren Teile des Spektrums wurden die Brenner nur mit ca. 90 Proz. der normalen Stromstärke gebrannt, weil man dadurch an langwelliger Energie nur wenige Prozente einbüßt, während die Verunreinigung durch kurzwellige Strahlung bedeutend verringert wird.

Wegen der großen Unterschiede im Absorptionsvermögen des Wasserdampfes für die in Betracht kommenden Spektralbereiche mußten zwei verschiedene Absorptionsgefäße gebaut werden. Da kein Material bekannt ist, das jenseits 9 $\mu$, wo Flußspat undurchlässig wird, genügend durchlässig ist und vom Wasserdampf nicht angegriffen wird, so mußte auf die Anwendung von Verschlußplatten verzichtet werden. Trotzdem sollte die Schichtdicke möglichst unveränderlich und genau bekannt sein. Dies wurde durch die folgenden Konstruktionen erreicht:

*Das größere Absorptionsgefäß* (Fig. 1) mit einer Schichtdicke von ca. 1 m bestand aus einem vertikal aufgestellten Messingrohr von 10 cm Durchmesser und 64,5 cm Länge. Es wurde von zwei eisernen Säulen *A* getragen, die unten in einen Dreifuß *B* eingelassen waren. In das obere Ende wurde ein 6 cm langes Rohrstück *C* hineingeschoben, das unten durch einen Boden *D* verschlossen war. Dieser Boden trug einen mit Hilfe dreier Schrauben verstellbaren Hohlspiegel *E*. Durch Verschieben des Rohrstückes *C* mit diesem Hohlspiegel konnte die Schichtdicke ein wenig verändert werden. Sie betrug bei den Messungen bis 5,8 $\mu$ 109,0 cm, von da ab 104,0 cm. Da der Hohlspiegel *E* mit samt dem ganzen Apparate auf über 100° erhitzt werden mußte, war es nötig, ihn aus Metall herstellen zu lassen, da die gewöhnlichen versilberten Glasspiegel die Silberschicht beim Erhitzen sofort verlieren. Der Hohlspiegel wurde aus einer 10 mm dicken Platte[1]) aus gewalztem Reinnickel geschliffen[2]), hatte 8 cm Durchmesser und 80 cm Brennweite. Das untere Ende des Rohres war durch einen doppelten Boden *F* verschlossen, der 2 cm vom Rohrende entfernt war. In diesem Boden befanden sich zwei rechteckige Öffnungen von 3 × 24 mm und

1) Geliefert von dem Messingwerk Reinickendorf, A.-G.
2) Von Brandes & Schünemann, Berlin W 62.

20 × 38 mm. Unterhalb dieser Öffnungen waren ein Planspiegel *G* und ein Hohlspiegel *H* angebracht, die von zwei kleinen, auf dem Dreifuße befestigten Stativen getragen wurden. Der 2,5 × 5,5 cm große Planspiegel mußte, weil er der einen Öffnung sehr nahe war, auf ca. 70° geheizt werden, um ein Beschlagen zu verhindern. Er mußte daher ebenfalls aus Metall hergestellt werden, und zwar wurde er aus 5 mm dickem Blech von gewalztem Reinnickel geschliffen. Die Heizung geschah elektrisch mit Hilfe einiger hinter den Spiegel gelegter Windungen eines mit Asbest umsponnenen Drahtes. Der Hohlspiegel *H* war ein gewöhnlicher versilberter Glasspiegel von 5,4 cm Durchmesser und 7 cm Brennweite.

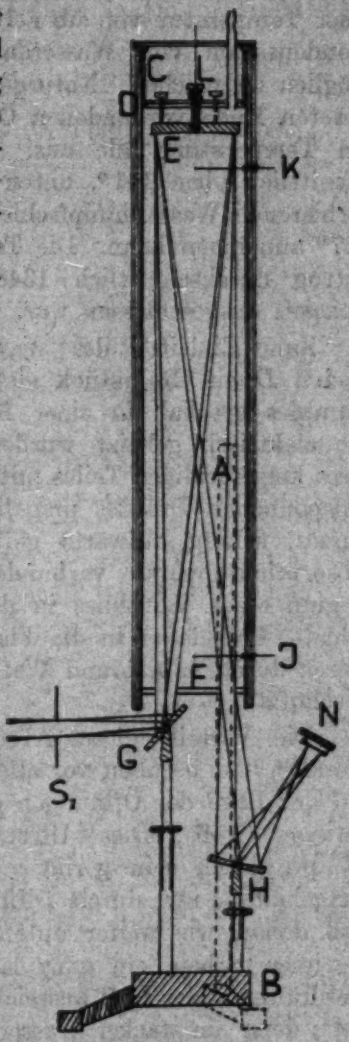


Fig. 1.

Zur Messung der Temperatur im Absorptionsrohre dienten zwei Silber-Konstantan-Thermoelemente, die durch zwei bei *J* und *K* angebrachte kleine Rohrstutzen so weit eingeführt wurden, daß sich ihre Lötstellen in der Achse des Absorptionsrohres befanden. Außerdem war die den Nickelhohlspiegel *E* tragende Schraube *L* axial durchbohrt, so daß auch hier ein Thermoelement hineingeschoben werden konnte, das zur Messung der Temperatur des Hohlspiegels diente. Seine Lötstelle befand sich nur ca. 3 mm hinter der spiegelnden Fläche.

Um das Rohr wurde zunächst eine Schicht Asbestpapier gelegt und auf diese eine Heizspirale gewickelt. Um die Wärmeabgabe an die Umgebung möglichst zu vermeiden, wurde

nun um das Ganze Asbestpappe und eine Schicht Watte gelegt. Infolge dieser guten Wärmeisolierung genügte eine Leistung von nur 96 Watt, um alle Teile des Rohres auf einer Temperatur von über 100° C zu halten und damit eine Kondensation von Wasserdampf innerhalb des Rohres unmöglich zu machen. Naturgemäß bildete sich infolge der am unteren Ende vorhandenen Öffnungen in vertikaler Richtung ein Temperaturgefälle aus. Die Temperatur betrug durchschnittlich oben 141°, unten 113°, so daß man für die absorbierende Wasserdampfschicht eine mittlere Temperatur von 127° annehmen kann. Die Temperatur des Nickelhohlspiegels betrug durchschnittlich 134°, so daß ein Beschlagen des Spiegels ausgeschlossen war.

Zum Einleiten des Wasserdampfes war in den oberen Boden *D* ein Rohrstück eingeschraubt. Die Erzeugung des Dampfes geschah in einer Kochflasche von 2 Liter Inhalt, die elektrisch geheizt wurde. Dazu war die untere Hälfte ihres kugelförmigen Teiles mit einer Anzahl Windungen asbestumsponnenen Drahtes umgeben. Die Flasche war durch ein kurzes, schräg aufwärts geführtes Zuleitungsrohr mit dem Absorptionsapparate verbunden. Kondenswasser, das sich bei Beginn eines Versuches in dem noch kalten Zuleitungsrohre bildete, floß daher in die Flasche zurück. Flasche und Rohr waren durch Asbest und Watte gegen Wärmeabgabe tunlichst geschützt.

Die Vorteile dieses Absorptionsapparates, der sich sehr bewährt hat, beruhen vor allem auf seiner vertikalen Stellung, auf der Lage der Öffnungen am unteren Ende und auf deren geringer Größe. Diese Umstände bewirken, daß der Wasserdampf, durch sein geringes spezifisches Gewicht im Rohre festgehalten, nur durch Diffusion zu entweichen strebt, und daß daher, wie weiter unten beschriebene Versuche (p. 489) bewiesen haben, ein ganz langsamer Wasserdampfstrom zur Verdrängung der Luft ausreichte. Dies ist von großer Wichtigkeit; denn ein starker Wasserdampfstrom hätte außerhalb des Rohres in der Nähe der Öffnungen eine starke Vermischung der Luft mit Wasserdampf hervorgerufen, was die wirksame Schichtdicke in unkontrollierbarer Weise vergrößert hätte. Dies war, wie die erwähnten Versuche ebenfalls zeigten, nicht der Fall. Außerdem wären in dem Spektralgebiete, in dem

ein Steinsalz- oder Sylvinprisma verwendet werden muß, durch einen starken Dampfstrom große Schwierigkeiten entstanden. Denn ein dadurch bewirkter hoher Wasserdampfgehalt der Zimmerluft hätte infolge der starken Hygroskopie dieser Stoffe ein Beschlagen der Prismenflächen hervorgerufen, wodurch weitere Messungen unmöglich gemacht worden wären.

*Das kleinere Absorptionsgefäß* (Fig. 2) für eine Schichtdicke von 32,4 cm war ein horizontales Messingrohr von 6 cm Durchmesser und 14 cm Länge. Es war durch zwei Messingplatten $A$ und $B$ verschlossen, die 1 cm von den Rohrenden entfernt waren. In diesen befanden sich vertikale Schlitze von 6 × 25 mm Größe. Außerdem waren an ihrer Innenseite zwei durch Schrauben verstellbare Messingbüchschen $C$ und $D$

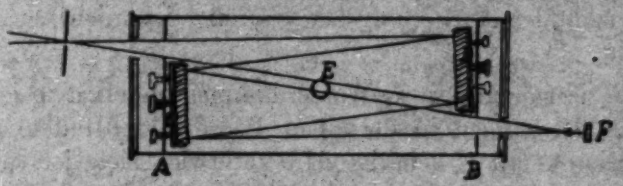



Fig. 2.

befestigt, in die sich zwei Hohlspiegel von 30 mm Durchmesser und 15 cm Brennweite einsetzen ließen. Es wurden zwei Paar solcher Hohlspiegel angefertigt, eins aus gewalztem Reinnickel für die Messungen mit Prisma, und eins aus Flußspat für die Messungen mit dem Gitter. Das Rohr wurde mit Asbestpapier bedeckt, mit einer Heizspirale umwickelt und ähnlich wie das andere Absorptionsgefäß gegen Wärmeabgabe geschützt. Oben bei $E$ war ein Rohrstutzen zum Einleiten des Dampfes angebracht. Durch einen Strom von 1,4 Amp. wurde das Rohr auf 127° erwärmt. Zur Temperaturmessung diente ein bis in die Mitte des Rohres eingeführtes Thermoelement.

Dieses Absorptionsgefäß wurde nicht auf einem besonderen Fuße montiert, sondern es wurde der eine Arm des Spektrometers durch eine Stange verlängert und an dieser das Absorptionsgefäß befestigt. An dieser Stange wurde auch der Nernstbrenner $F$, nach allen Richtungen verstellbar, angebracht. Diese Verbindung des Absorptionsrohres und der Strahlungsquelle mit dem Spektrometer war deshalb sehr

vorteilhaft, weil bei den Gittermessungen, für die dieses Absorptionsgefäß benutzt wurde, die Einstellung der Wellenlängen durch Drehung des einen Spektrometerarmes geschah und Absorptionsrohr und Strahlungsquelle mit diesem Arme mitbewegt werden mußten. Andererseits erforderte dieser Umstand, daß das Absorptionsrohr nicht zu schwer und kompliziert sein durfte. Deshalb wurde hier auf die an sich vorteilhaftere vertikale Aufstellung verzichtet. Auch bringt der einfachere Strahlengang bei einem horizontalen Rohre geringere Verluste an Energie mit sich, mit der man in dem langwelligen Gebiete, in dem das Rohr verwendet wurde, haushälterisch umgehen muß. Da ferner die geringe verfügbare Energie die Meßgenauigkeit beeinträchtigt, kommt die Unsicherheit in der Bestimmung der wirksamen Schichtdicke, die bei horizontaler Aufstellung etwas größer ist, nicht so sehr in Betracht.

Die Erzeugung des Wasserdampfes geschah bei einem Teil der Messungen in derselben Weise wie bei dem großen Absorptionsgefäße. Jenseits 21,5 $\mu$ erwies sich jedoch auch bei diesem Rohre die Schichtdicke als viel zu groß. Sie hätte in diesem Spektralgebiete nur wenige Zentimeter betragen dürfen. Bei einer so kleinen Schichtdicke wäre jedoch die Unsicherheit wegen der offenen Enden von derselben Größenordnung gewesen wie die Schichtdicke selbst, so daß diese nicht nur unbekannt, sondern wahrscheinlich auch zeitlich inkonstant gewesen wäre. Es wurde deshalb zu diesen Messungen nicht reiner Wasserdampf, sondern ein Wasserdampf-Luft-Gemisch verwendet. Nach einigen Versuchen gelang es mit folgender Vorrichtung, einen Strom eines solchen Gemisches von konstanter Zusammensetzung und Geschwindigkeit herzustellen: Durch den einen Hals einer Woulfeschen Flasche (Fig. 3) von $^3/_4$ Liter Inhalt war ein bis in die Nähe des Bodens reichendes Porzellanrohr $A$ luftdicht durchgeführt. In seinem Inneren befand sich eine Heizspirale von 4 $\Omega$ Widerstand. Sein unteres Ende setzte sich in ein Glasrohr $B$ fort, das rechtwinklig umgebogen und zu einer Spitze ausgezogen war. Durch den zweiten Hals war ein Thermometer $C$, durch den dritten ein kurzes Glasrohr $D$ geführt. Die Flasche wurde mit Wasser gefüllt und das Porzellanrohr an eine mit einem Reduzierventil versehene Luftbombe angeschlossen.

Wenn man das Wasser mit Hilfe der Heizspirale erwärmte und einen Luftstrom durch das Gefäß schickte, sättigte sich dieser, der Wassertemperatur entsprechend, mit Wasserdampf. Hierzu trug wohl auch der Umstand bei, daß durch die Unterbringung der Heizspirale in dem Porzellanrohre der Luftstrom vorgewärmt wurde. Daß wirklich Sättigung eintrat, wurde in der Weise festgestellt, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Luft gemessen und die in einer bestimmten Zeit verbrauchte Wassermenge durch Wägung des ganzen Gefäßes bestimmt wurde. Man konnte also durch Wahl der Wassertemperatur einen beliebigen Wasserdampfgehalt erzeugen. Um die Strömungsgeschwindigkeit konstant zu halten, wurde der Druck in der Zuleitung zur Woulfeschen Flasche ständig an einem Quecksilbermanometer kontrolliert und gegebenenfalls am Reduzierventil nachreguliert.

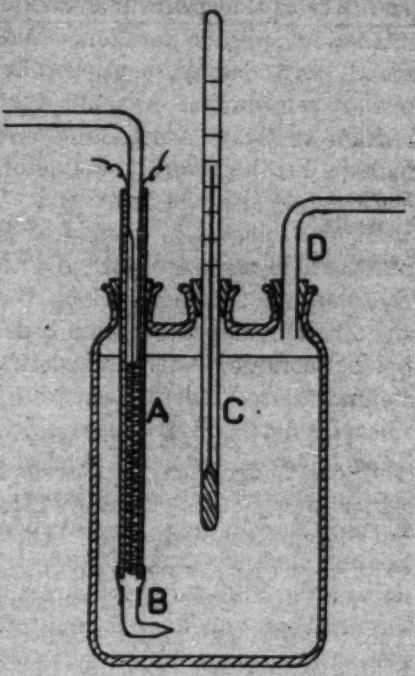


Fig. 3.

Die auf diese Weise erzeugte Wasserdampfschicht entsprach in ihrer Absorptionswirkung einer Schicht von Atmosphärendruck und ca. 4 cm Dicke.

Als *Spektrometer* diente für den größten Teil der mit dem Prisma ausgeführten Messungen das von Hrn. Rubens konstruierte Spiegelspektrometer mit Wadsworthsanordnung[1]) zur Erhaltung der Minimalablenkung. Die für die einzelnen Spektralbereiche benutzten Prismen hatten die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Abmessungen.

Der Berechnung der Wellenlängen wurden die folgenden Werte der Brechungsexponenten zugrunde gelegt: Für Quarz,

1) L. Wadsworths, Phil. Mag. (5) 38. p. 337. 1894.

Flußspat und Steinsalz sowie bis 16 $\mu$ für Sylvin die Werte von Paschen[1]), für Sylvin von 16 $\mu$ ab die Werte von Rubens u. Trowbridge[2]) bzw. Rubens u. Nichols.[3])

| Substanz | Intervall $\mu$ | Brechender Winkel | Breite der brechenden Flächen cm | Höhe cm |
|---|---|---|---|---|
| Quarz . . . . | 0,89 – 3,80 | 59°58′ | 5,2 | 5,2 |
| Flußspat . . . | 3,80 – 8,55 | 60°0′ | 5,1 | 5,5 |
| Steinsalz . . . | 8,50 – 12,50 | 59°48′ | 5,1 | 5,1 |
| Sylvin . . . | 12,0 – 17,0 | 55°1′ | 4,8 | 5,2 |
| | 16,0 – 21,4 | 19°46′ | 3,0 | 4,3 |

Zu den Messungen mit dem Gitter konnte nicht dasselbe Spektrometer benutzt werden, weil beim Gitter die Einstellung der Wellenlängen durch Drehung eines der Hohlspiegel oder eines Spaltes mitsamt dem zugehörigen Hohlspiegel geschehen muß. Von diesen beiden Methoden ist die erstere experimentell einfacher, führt aber zu einer komplizierten Berechnung der Wellenlängen. Die Drehung eines Spaltes und des zugehörigen Hohlspiegels dagegen macht es notwendig, daß alle Apparate, die von der Strahlung auf ihrem Wege von diesem Spalte an bzw. bis zu diesem Spalte passiert werden, mitbewegt werden müssen. Da sich dies jedoch im vorliegenden Falle verhältnismäßig leicht ausführen ließ, wurde diese Methode gewählt. Es wurde daher ein Spektrometer benutzt, bei dem sich ein Spalt und der zugehörige Hohlspiegel mit Hilfe einer mit Teilung versehenen Schraube um eine durch die Mitte des Gitters gehende Achse drehen ließen. Die Drehungswinkel konnten an einem Teilkreise abgelesen werden. Im übrigen war das Spektrometer dem obigen ähnlich konstruiert. Das Gitter bestand aus parallelen Silberdrähten von 185,8 $\mu$ Dicke; die Gitterkonstante hatte den doppelten Wert $d = 371{,}6\ \mu$, so daß also der Abstand der Drähte gleich ihrer Dicke war. Dies bewirkt, daß die geradzahligen Beugungsspektra ausfallen

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. 302. 1901 (Flußspat); 26. p. 120. 1908 (Steinsalz und Sylvin); 35. p. 1005. 1911 (Quarz).

2) H. Rubens u. Trowbridge, Wied. Ann. 60. p. 724. 1897.

3) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. 60. p. 418. 1897.

und daher die ungeradzahligen, also auch das zu den Messungen benutzte erste Beugungsspektrum, um so intensiver werden.

Die Bestimmung der Wellenlängen $\lambda$ geschah in folgender Weise: Es wurde das Mittelbild aufgenommen, das wegen der Breite der Spalte als gleichschenkliges Dreieck erscheint und so seine Lage genau bestimmt. Aus den vom Mittelbild aus gerechneten Drehungswinkeln $\alpha$ und der Gitterkonstanten $d$ wurden dann die Wellenlängen $\lambda = d \sin \alpha$ berechnet.

Bei den Gittermessungen wurden in das kleine Absorptionsgefäß die oben beschriebenen Hohlspiegel (p. 481) aus Flußspat eingesetzt, so daß die auf das Gitter fallende Strahlung im wesentlichen nur aus den Reststrahlen von Flußspat bestand. Hierdurch wurde erreicht, daß die vom Gitter zerlegte Strahlung frei von kurzwelliger Verunreinigung war und daß sich über das erste Beugungsspektrum nicht Spektra höherer Ordnung überlagern konnten.

Das eben beschriebene Spektrometer wurde auch bei den Messungen mit dem spitzwinkligeren Sylvinprisma zwischen 16 und 21,4 $\mu$ benutzt. Wegen der geringen Ablenkung, die die Strahlen beim Durchgange durch dieses Prisma erfahren, wäre das andere Spektrometer nicht anwendbar gewesen. Auch ist bei einem so kleinen brechenden Winkel eine Vorrichtung zur Erhaltung der Minimalablenkung unnötig; denn wenn das Prisma für eine bestimmte Wellenlänge die Minimumstellung hat, so ist für andere Wellenlängen die Abweichung von der Minimumstellung sehr klein. Es wurde daher das Prisma in die Minimumstellung für Na-Licht gebracht; mittels des beweglichen Armes wurden dann die Wellenlängen eingestellt. Die Abweichung von der Minimumstellung wurde durch Rechnung berücksichtigt.

Zur Strahlungsmessung diente ein *Mikroradiometer* in der von Hrn. H. Schmidt[1]) angegebenen Form. Es war zum Schutze gegen Luftdruckschwankungen mit einer luftdicht schließenden Glocke versehen[2]) und befand sich zur Vermeidung von Erschütterungen in einer Juliusschen Aufhängung.[3])

1) H. Schmidt, Ann. d. Phys. 29. p. 1001. 1909.
2) H. Rubens u. H. Hollnagel, Phil. Mag. (6) 19. p. 764. 1910.
3) H. W. Julius, Wied. Ann. 56. p. 151. 1895.

Es wurden zunächst Versuche gemacht, die Empfindlichkeit des Instrumentes zu steigern. Da die durch eine bestimmte Strahlungsintensität hervorgerufene Temperaturdifferenz zwischen der bestrahlten und den unbestrahlten Lötstellen des Thermoelementes um so größer ist, je geringer die Wärmeleitung zwischen den Lötstellen ist, ist es vorteilhaft, das Thermoelement aus ganz dünnen Drähten herzustellen. Daß man dadurch zugleich den elektrischen Widerstand erhöht, schadet nichts, weil man ja das Magnetfeld in demselben Verhältnis verstärken kann, ohne die Dämpfung zu vermehren. Die Herstellung dünner Drähte aus den Metallkombinationen mit hoher Thermokraft, Antimon-Wismut oder den Becquerelschen Legierungen, ist aber schwierig, weil diese Metalle sich nicht ziehen lassen. Nun hat aber Hr. Pfund[1]) ein Verfahren angegeben, aus den Hutchinsschen Legierungen[2]) dünne Drähte herzustellen. Diese Legierungen haben folgende Zusammensetzung:

95 Proz. Bi, 5 Proz. Sn und 97 Proz. Bi, 3 Proz. Sb.

Ihre Thermokraft beträgt 0,12 Millivolt pro Grad, ist also kleiner als die der Becquerelschen Legierungen und etwa ebenso groß wie die von Wismut-Antimon. Das Verfahren besteht darin, daß man einige Gramm dieser Legierungen in einem kleinen Tiegel schmilzt und dann das flüssige Metall auf eine horizontale Glasplatte spritzt, so daß es sich möglichst zerteilt. Es bilden sich dann fast bei jedem Versuche einige drahtartige Streifen, aus denen man sich die dünnsten und gleichmäßigsten Stücke herausschneiden kann. Es gelang auf diese Weise ziemlich leicht, einige Stücke von ca. 0,02 mm Dicke und 0,2—0,3 mm Breite zu erhalten. Schwieriger war es, diese winzigen, leicht zerbrechlichen Drähtchen aneinander und an den Drahtbügel des Mikroradiometers zu löten, zumal die Legierungen niedrige Schmelzpunkte besitzen. Doch ließ sich auch dies nach einer von Hrn. Pfund[3]) angegebenen Methode ausführen. Die temperaturempfindliche Lötstelle wurde mit Ruß geschwärzt. Wegen des höheren elektrischen Widerstandes dieses Thermoelementes konnte der magnetische

1) A. H. Pfund, Physik. Zeitschr. 13. p. 870. 1912.
2) C. C. Hutchins, The American Journ. (3) 48. p. 226. 1894.
3) A. H. Pfund, l. c.

Nebenschluß, den das Instrument vorher hatte, ganz entfernt werden. Die Empfindlichkeit des Instrumentes war dann ungefähr die vierfache gegenüber dem früheren Werte. Bei 2,5 m Skalenabstand erzeugte eine Hefnerkerze in 4 m Abstand einen Ausschlag von 400 mm.

Die für den Durchtritt der Strahlung bestimmte Öffnung in der Glocke des Instrumentes war bei den meisten Messungen mit einer 2,8 mm dicken Sylvinplatte verschlossen. Bei den Messungen in der Nähe von 3,2 $\mu$ war der an dieser Stelle befindliche Absorptionsstreifen des Sylvins so störend, daß die Sylvinplatte durch eine 2 mm starke Bromkaliplatte ersetzt wurde. Bei den Gittermessungen jenseits 21,5 $\mu$ mußte mit offenem Instrumente gearbeitet werden.

Der *Schirm*, der der Strahlung den Durchtritt zu gewähren oder zu verschließen hatte, mußte zwischen dem Nernstbrenner und dem Absorptionsgefäße angebracht werden. Denn nur dann gelangte die Eigenstrahlung des Absorptionsgefäßes und des Spektrometers ständig zum Mikroradiometer und hatte so zwar auf die Ruhelage, aber nicht auf die Ausschläge Einfluß. Da bei Verwendung des großen Absorptionsgefäßes die Strahlung des Nernstbrenners zunächst nach unten fiel, mußte der Schirm in horizontaler Richtung bewegt werden. Er wurde durch einen Schnurlauf vom Platze des Beobachters aus geöffnet und beim Nachlassen der Schnur durch eine Spiralfeder wieder geschlossen.

Beim kleinen Absorptionsgefäße war der Schirm in vertikaler Richtung beweglich.

Der Schirm bestand bis 4,2 $\mu$ aus Weißblech, von 4,2 $\mu$ bis 16 $\mu$ aus einer dünnen Glasplatte, von 16 $\mu$ bis 34 $\mu$ aus einer 0,05 mm dicken Glimmerplatte.

Die Anordnung der Apparate und der Strahlengang sind aus den schematischen Figg. 4 und 5 zu ersehen. Fig. 4 zeigt die Anordnung mit dem großen Absorptionsgefäße und dem Prismenspektrometer. Den Strahlengang vom Nernstbrenner $N$ bis zum ersten Spalt $S_1$ des Spektrometers, der aus Fig. 4 nicht deutlich zu erkennen ist, ersieht man besser aus Fig. 1 (p. 479). Der Nernstbrenner war in einem Stativ mit dem Glühstifte nach unten befestigt. Die Strahlung fiel auf den Hohlspiegel $H$, der in der engeren Öffnung im Boden $F$ des Absorptionsgefäßes ein Bild des Nernststiftes

erzeugte. Von hier fiel die Strahlung auf den Nickelhohlspiegel $E$, der sie durch die größere Öffnung warf und nach Reflexion an dem Planspiegel $G$ auf dem Spalt $S_1$ zu einem

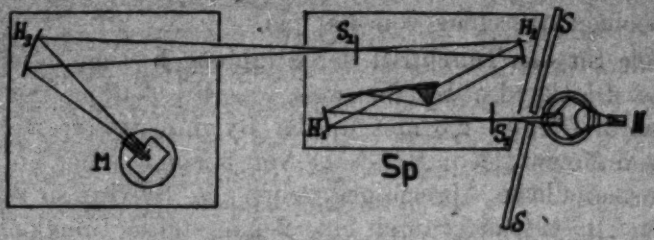



Fig. 4.

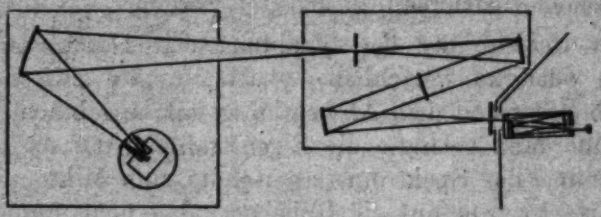


Fig. 5.

Bilde vereinigte. Nach dem Durchgang durch das Spektrometer $Sp$ (Fig. 4) fiel die Strahlung auf den Hohlspiegel $H_3$, der den Spalt $S_2$ auf dem Thermoelemente des Mikroradiometers $M$ abbildete. Fig. 5 zeigt den Strahlengang bei Verwendung des kleineren Absorptionsgefäßes und des Gitterspektrometers, der wohl ohne weiteres verständlich ist.

### Die Versuche.

Wenn die Versuchsanordnung für ein bestimmtes Prisma justiert war, wurde zunächst die günstigste Breite der Spalte ausprobiert. Sie wurden im allgemeinen so eingestellt, daß die durch die einfallende Strahlung hervorgerufenen Ausschläge in dem betreffenden Intervalle nicht unter ca. 5 mm sanken. Nur im Gitterspektrum mußte teilweise mit kleineren Ausschlägen (bis herunter zu 2 mm) gearbeitet werden.[1])

1) Aus diesem Grunde und auch wegen der großen Spaltbreite können die Messungen im Gitterspektrum nur zu einer rohen Orientierung dienen. Daß auf der Tafel eine Reihe von Maxima in diesem Gebiete angegeben ist, ist durch die Übereinstimmung mit anderen Messungen begründet (Rubens u. Hettner, l. c. p. 170 u. f.).

Dann wurde die Reinheit der Strahlung in dem zu untersuchenden Spektralgebiete geprüft. Dies geschah durch Einschalten einer Glasplatte (von 5—12 $\mu$), einer Flußspatplatte (von 12—24 $\mu$) oder einer Steinsalzplatte (von 24 $\mu$ ab) in den Strahlengang. Mit Rücksicht auf den Verlust, den die Strahlung durch Reflexion an diesen Platten erleidet, wurden zu der durchgelassenen Strahlung noch 8 Proz. hinzugerechnet. Es ergab sich, daß vom sichtbaren Gebiete bis zu ca. 14 $\mu$ sowie im Gitterspektrum eine Verunreinigung nicht nachzuweisen war. Von 14 $\mu$ ab war jedoch eine merkliche kurzwellige Beimischung vorhanden. Diese wurde daher, genau wie die langwellige Strahlung selbst, gemessen, nur wegen ihrer langsamen Veränderung mit der Wellenlänge in größeren Abständen, und von der einfallenden Strahlung abgezogen. Ebenso wurde der durch den Wasserdampf hindurchgelassene Teil der Verunreinigung gemessen und von der durchgelassenen Gesamtstrahlung abgezogen. Die kurzwellige Beimischung betrug bei 14 $\mu$ ca. 3 Proz., bei 21,5 $\mu$ ca. 8 Proz. der einfallenden Gesamtstrahlung.

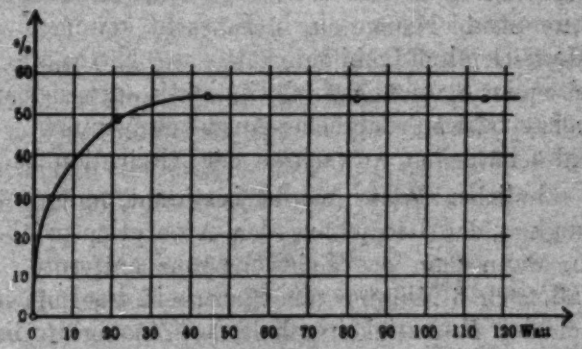



Fig. 6.

Es wurde weiter durch Versuche festgestellt, wie stark der in die Absorptionsgefäße hineingeleitete Wasserdampfstrom sein mußte, damit mit Sicherheit alle Luft verdrängt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das Spektrometer auf eine Wellenlänge eingestellt, bei der der Wasserdampf eine gut meßbare Absorption ausübt. Dann wurde das Wasser im Wasserkessel mit einer geringen Stromstärke gekocht und von Zeit zu Zeit die hindurchgelassene Strahlung gemessen,

bis an der Konstanz des Ausschlages erkannt wurde, daß der Zustand stationär geworden war. Dies wurde dann mit immer größeren Stromstärken, also immer stärkerem Dampfstrome wiederholt. Die für das große Absorptionsgefäß gefundenen Absorptionswerte sind in Fig. 6 als Funktion der dem Wasser pro Zeiteinheit zugeführten Energie (in Watt) aufgetragen. Man sieht, daß von einem bestimmten Punkte ab eine weitere Steigerung der Wärmezufuhr und damit der Geschwindigkeit des Dampfstromes keinen Einfluß auf das Absorptionsvermögen mehr hat. Die zu diesem Punkte gehörige Dampfgeschwindigkeit mußte daher genügen, das Gefäß völlig zu füllen. Zur Sicherheit wurde mit einer etwas größeren Energiezufuhr, nämlich 68 Watt, gearbeitet. Die Dampfgeschwindigkeit betrug dann 1,8 Liter pro Minute. Beim kleineren Absorptionsgefäße war infolge seiner horizontalen Lage ein etwas stärkerer Dampfstrom, 2,7 Liter pro Minute, erforderlich.

Daß die Absorption von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit an konstant bleibt, beweist auch, daß die absorbierende Schicht nicht merklich über die Öffnungen in den Gefäßen hinausreichte. Denn wenn sich außerhalb der Gefäße im Strahlengange ein in Betracht kommendes Wasserdampf-Luft-Gemisch gebildet hätte, so hätte dies Gemisch bei wachsender Strömungsgeschwindigkeit entweder an Wasserdampfgehalt oder an räumlicher Ausdehnung zunehmen müssen, und beides hätte ein Anwachsen der Absorption bedingt.

In ähnlicher Weise wurde bestimmt, mit welcher Geschwindigkeit der Dampf aus den Absorptionsgefäßen wieder entwich, wenn man das Zuleitungsrohr entfernte. Es ergab sich, daß nach 6 Minuten mit Sicherheit die Luft im Gefäße nur noch den Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft hatte.

Nach diesen Vorversuchen konnten die eigentlichen Messungen beginnen. Die Aufnahme einer Beobachtungsreihe verlief folgendermaßen: Nach dem Einschalten des Nernstbrenners, der Skalabeleuchtung und der Heizströme für den Wasserkessel und das Absorptionsgefäß, mußte zunächst eine Zeitlang gewartet werden, weil durch die Stromwärme die Zimmertemperatur zu steigen begann, was ein Wandern des Mikroradiometers hervorrief. Erst nach etwa einer Stunde war dies Wandern so gering geworden, daß es die Messungen nicht mehr beeinflussen konnte. Inzwischen war dann das

Wasser ins Sieden gekommen und der Dampf eine Weile durch das Absorptionsgefäß geströmt, so daß mit den Messungen der durchgelassenen Energie begonnen werden konnte.

Es wurden für eine bestimmte Wellenlänge stets 3—6 Ausschläge, je nach ihrer Größe, beobachtet. Die Abstände der Beobachtungspunkte wurden so gewählt, daß mindestens zwei Punkte auf das von *einem* Spalt bedeckte Wellenlängenintervall kamen. Es müssen daher alle Einzelheiten, die sich überhaupt mit der angewendeten Spaltbreite noch beobachten ließen, zum Vorschein gekommen sein. Nach einer Reihe von 10—20 Beobachtungspunkten wurde dann der Heizstrom des Dampfkessels unterbrochen, das Zuleitungsrohr vom Absorptionsgefäße gelöst und 6 Minuten gewartet, bis sich der Dampf aus dem Absorptionsgefäße entfernt hatte. Dann wurde in demselben Spektralintervalle die einfallende Strahlung gemessen. Hierbei wurde das Absorptionsgefäß weiter geheizt, um ein nochmaliges Wandern des Mikroradiometers möglichst zu vermeiden. Bei den Messungen mit Reststrahlen war dies auch deshalb nötig, weil die Flußspatspiegel im Absorptionsgefäße untergebracht waren und das Reflexionsvermögen von Flußspat stark von der Temperatur abhängt. Zum Schlusse wurde stets nochmals Dampf eingeleitet und der erste Beobachtungspunkt wiederholt, um festzustellen, ob sich an der Versuchsanordnung nichts geändert hatte.

Von derartigen Beobachtungsreihen wurden für jedes Intervall mindestens zwei aufgenommen. Wenn sich in den Reihen Erhebungen zeigten, deren Realität nicht sichergestellt war, weil sie vielleicht nur durch einen oder zwei Beobachtungspunkte gestützt waren oder in den beiden Reihen nicht genügend übereinstimmten, wurden an den betreffenden Stellen noch weitere Reihen aufgenommen.

### Die Ergebnisse.

Aus den beobachteten Werten der einfallenden und der durchgelassenen Strahlung wurde nach Abzug der Verunreinigung das Absorptionsvermögen, d. h. die absorbierte Strahlung, ausgedrückt in Prozenten der einfallenden Strahlung, berechnet. Die Resultate sind auf der am Schlusse beigegebenen Taf. I graphisch dargestellt. Die Schichtdicke betrug von 0,89—5,3 $\mu$ 109,0 cm, von 7,35—17 $\mu$ 104,0 cm und von

16—21,4 $\mu$ 32,4 cm (Atmosphärendruck, 127°); von 6,37 bis 6,67 $\mu$ und von 21—34 $\mu$ betrug sie 32,4 cm (Wasserdampf-Luft-Gemisch, 81°). Das von *einem* Spalt bedeckte Wellenlängenintervall ist in der Tafel eingezeichnet.

Diese Tafel zeigt das ganze mit der spektrometrischen Methode zugängliche ultrarote Wasserdampfspektrum. Es umfaßt $5^1/_2$ Oktaven und damit etwa die Hälfte des ganzen ultraroten Wasserdampfspektrums, das bei 1000 $\mu$ zu Ende zu sein scheint, also ca. 10—11 Oktaven umfaßt.

Geht man vom sichtbaren Gebiete aus, so folgen zunächst fünf getrennte Absorptionsstreifen von zunehmender Stärke aufeinander. Die Maxima des ersten und zweiten Streifens wurden bei 0,944 $\mu$ und 1,128 $\mu$ gefunden. Bei letzterem zeigte sich noch ein kleines Nebenmaximum bei 1,157 $\mu$. Diese Streifen sind weder von Hrn. Julius[1]), noch von Hrn. Paschen[2]) im Spektrum der Bunsenflamme oder des Wasserdampfes beobachtet worden. Nur Hr. Fowle[3]), der die Energieverteilung einer durch 128 m feuchte Luft gegangenen Strahlung aufnahm, hat den langwelligeren Streifen bei 1,13 $\mu$ als Einsenkung in der Energiekurve gefunden. Die Streifen fallen mit den von Langley[4]) im Sonnenspektrum beobachteten intensiven Absorptionsstreifen $\varrho$, $\sigma$, $\tau$ (0,925—0,985 $\mu$) und $\Phi$ (1,085—1,19 $\mu$) zusammen. Diese sind schon früh wegen ihrer wechselnden Intensität als terrestrisch erkannt worden[5]); $\Phi$ wurde dem Wasserdampfe, $\varrho$, $\sigma$, $\tau$ dagegen dem flüssigen Wasser zugeschrieben, weil Abney u. Festing[6]) im Absorptionsspektrum des Wassers eine intensive Bande zwischen 0,942 und 0,986 $\mu$ gefunden hatten. Da an dieser Stelle des Spektrums nunmehr auch beim Wasser*dampfe* Absorption beobachtet ist, liegt es wohl näher, die Bande $\varrho$, $\sigma$, $\tau$ dem Dampfe zuzuschreiben.

Beide Absorptionsstreifen haben eine unregelmäßige Gestalt, was darauf schließen läßt, daß sie sich bei stärkerer Dispersion als zusammengesetzt erweisen würden.

---

1) W. H. Julius, Verh. d. Ver. zur Bef. d. Gewerbfl. p. 357. 1889.
2) F. Paschen, l. c.
3) F. E. Fowle, The Astrophys. Journ. (3) 35. 1912; Ann. of the Astrophys. Observ. of the Smiths. Inst., Vol. III. Washington 1913. p. 171.
4) G. P. Langley, Annual Report of the Smiths. Inst. for 1897, App. V.
5) Vgl. z. B. S. J. Lamansky, Pogg. Ann. 146. p. 200. 1872.
6) W. Abney u. R. Festing, Proc. R. Soc. London 35. p. 80. 1883.

Es folgen dann zwei Banden mit Maximis bei 1,867 $\mu$ und 1,848 $\mu$; die erstere hat noch ein durch einen Knick angedeutetes Maximum bei 1,411 $\mu$ und ein weiteres Maximum bei 1,480 $\mu$, die letztere noch zwei Maxima bei 1,870 $\mu$ und 1,904 $\mu$. Außerdem sind in der Umgebung von 2 $\mu$ noch zwei Maxima angedeutet. Diese Banden sind von Hrn. Julius gar nicht, von Hrn. Paschen nur im *Emissions*spektrum des Wasserdampfes und der Bunsenflamme, und nur als einfache Maxima (1,462 und 1,925 $\mu$ bei 1000°), gefunden worden. Ihr Fehlen im Absorptionsspektrum schreibt Hr. Paschen dem Umstande zu, daß die Energiekurve der Strahlungsquelle in dieser Spektralgegend zu steil verläuft.

Diese Streifen fallen mit den Banden $\Psi$ und $\Omega$ des Sonnenspektrums zusammen, die zwischen 1,34 und 1,40 $\mu$ bzw. zwischen 1,75 und 1,87 $\mu$ liegen. Die Banden $\Psi$ und $\Omega$ sind von Hrn. Paschen dem Wasserdampf zugeschrieben worden, nachdem ihr terrestrischer Ursprung schon lange vermutet worden war. $\Omega$ besitzt zwei Nebenmaxima, $\omega_1$ (1,91—1,97 $\mu$) und $\omega_2$ (1,97—2,03 $\mu$), die den bei 2 $\mu$ angedeuteten beiden Maximis entsprechen.

Der nächste Absorptionsstreifen ist die starke, schon von Hrn. Julius in der Emission des Bunsenbrenners beobachtete Bande. Als Wellenlänge des Maximums wurde von Hrn. Paschen im Absorptionsspektrum bei 100° 2,661 $\mu$ gefunden. Bei der hier benutzten Schichtdicke konnte das Maximum nicht beobachtet werden, weil die Absorption schon bei 2,55 $\mu$ bzw. 2,85 $\mu$ nahezu vollständig war.

Während der Anstieg auf der kurzwelligen Seite ziemlich glatt verläuft, zeigt sich auf der langwelligen Seite des Streifens eine ganze Reihe von Erhebungen. Eine nähere Betrachtung dieser Maxima ergibt, daß es sich hier wahrscheinlich um eine Bjerrumsche Doppelbande handelt, die sich über die große Absorptionsbande überlagert. Ihre Mitte liegt bei der Wellenlänge

$$\lambda_0 = 3{,}154\ \mu$$

oder der Schwingungszahl

$$\nu_0 = 95{,}1 \cdot 10^{12}\ .$$

Die Differenz der Schwingungszahlen benachbarter Maxima beträgt

$$\delta\nu = 1{,}33 \cdot 10^{12}\ .$$

Die hieraus nach der Formel

$$\frac{c}{\lambda_n} = \nu_n = \nu_0 \pm n\,\delta\nu$$

berechneten, sowie die beobachteten Wellenlängen $\lambda_n$ der Maxima sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Kurzwellige Seite | | $n$ | Langwellige Seite | |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda_n$ beobachtet | $\lambda_n$ berechnet | | $\lambda_n$ berechnet | $\lambda_n$ beobachtet |
| 3,112 | 3,111 | 1 | 3,200 | 3,194 |
| 3,070 | 3,069 | 2 | 3,246 | 3,245 |
| 3,028 | 3,028 | 3 | 3,293 | 3,295 |
| 2,997 | 2,988 | 4 | 3,342 | 3,340 |
| 2,948 | 2,949 | 5 | 3,392 | 3,402 |
| 2,898 | 2,910 | 6 | 3,444 | 3,463 |

Es sind also die Maxima von den Ordnungszahlen $n = 1-6$ sämtlich vorhanden, und die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Wellenlängen ist vorzüglich.

Vielleicht ist es kein Zufall, daß die Wellenlänge 3,15 $\mu$ dieser Bande nahezu die Hälfte der Wellenlänge des intensiven Streifens bei 6,26 $\mu$ ist. Wenn das Kraftgesetz einer Schwingung nicht linear ist, so muß eine Oberschwingung von der doppelten Schwingungszahl, also der halben Wellenlänge, auftreten. Ein solches Paar von Absorptionsbanden kommt auch beim Kohlenoxyd vor, worauf Hr. Mandersloot[1]) hingewiesen hat.

Die Bande bei 2,66 $\mu$ entspricht, wie schon Hr. Julius vermutete, der Bande $X$ des Sonnenspektrums (2,36—2,86 $\mu$). Diese ist aber außerdem noch durch die Kohlensäure verursacht, die bei 2,7 $\mu$ einen Absorptionsstreifen besitzt. Auch die auf der langwelligen Seite gelegenen schwächeren Absorptionsstreifen sind im Sonnenspektrum vorhanden ($\chi_1$ und $\chi_2$) und dem Wasserdampf zugeschrieben worden.

Es folgt nun der intensivste der kurzwelligen Absorptionsstreifen (bei 6,26 $\mu$), der zuerst von Hrn. Paschen beobachtet und von Frl. v. Bahr[2]) genauer untersucht worden ist. Auf

1) W. C. Mandersloot, Diss. Amsterdam 1914.
2) E. v. Bahr, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 731. 1913.

**Tabelle der Maxima.**[1])

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,944 $\mu$* | 3,340 $\mu$ | 8,17 $\mu$ | 12,82 $\mu$ |
| 1,128 | 3,402 | 8,23 | 13,34* |
| 1,157 * | 3,463 | 8,36 | 13,62 |
| 1,367 | (4,56) | 8,42 | 14,32* |
| 1,411 * | (4,70) | 8,51 | 14,98 |
| 1,480 | 4,98 | 8,73 | 15,62* |
| 1,843 | 5,04 | 8,99 | 16,00 |
| 1,870 | 5,18 | 9,30 | (16,80) |
| 1,904 * | 5,24 | 9,50 | 17,33* |
| 1,985 | | 9,74* | 18,37 |
| (2,010) | 6,42 | 9,98 | 19,22 |
| | 6,49 | 10,30* | 19,70 |
| 2,898 | 6,56 | 10,66 | 20,5 |
| 2,948 | 6,61 | 10,80 | 21,6 |
| 2,997 | | 10,94* | 22,9 |
| 3,028 | 7,44 * | 11,24 | 24,1 |
| 3,070 | 7,58 | 11,47 | 27,1 |
| 3,112 | 7,75 | 11,66* | 29,4 |
| 3,194* | 7,88 | 11,89 | 31,0* |
| 3,245 | 8,04 | 12,42* | 33,1 |
| 3,295 | | | |

der kurzwelligen Seite zeigen sich einige, auf der langwelligen zahlreiche Maxima. In der Tafel sind auch die Ergebnisse von Frl. v. Bahr eingezeichnet. Sie sind aus der ihre Beobachtungen wiedergegebenden Kurve der durchgelassenen Strahlung und der von ihr angenommenen Kurve der einfallenden Strahlung berechnet, beruhen also in quantitativer Beziehung auf einer Schätzung.

Dieser Streifen verursacht eine völlige Unterbrechung des Sonnenspektrums von 5,3 $\mu$ bis ca. 8 $\mu$.

Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Banden sind natürlich auch genau untersucht worden. Doch war dort bei der benutzten Schichtdicke keine Absorption nachzuweisen.

Jenseits des Streifens bei 6,3 $\mu$ hört jedoch in dem untersuchten Gebiete die Absorption niemals wieder ganz auf. Nachdem sie zwischen 9 und 10 $\mu$ auf 6 Proz. gesunken ist, nimmt sie, von zahlreichen Maximis und Minimis abgesehen, ständig zu und erreicht sehr hohe Werte. Um trotz der anderen Schichtdicke einen Vergleich mit den kurzwelligen Streifen zu ermöglichen, wurde die höchste Stelle des Streifens bei

1) Zu einer Bande gehörige Maxima sind durch eine Klammer } vereinigt, besonders hervortretende durch ein Sternchen * gekennzeichnet. Nicht mit Sicherheit festgestellte Maxima sind eingeklammert.

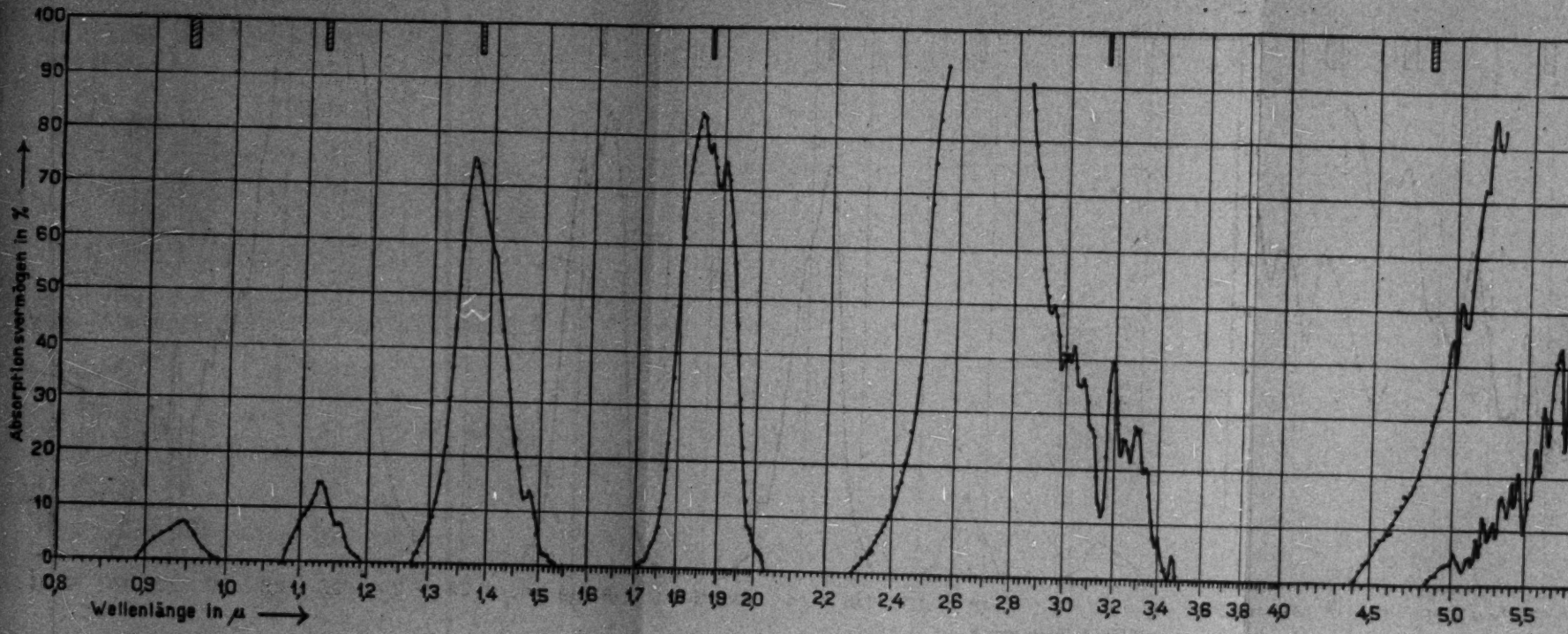
6,3 $\mu$ mit derselben Schichtdicke aufgenommen wie das Gebiet von 21—34 $\mu$. Bei 6,56 $\mu$ wurden 88 Proz. gefunden: Bei 31 $\mu$ (57 Proz.) ist also die Absorption von derselben Größenordnung wie bei dem intensivsten kurzwelligen Streifen. Im übrigen sind die zahlreichen in diesem langwelligen Gebiete beobachteten Maxima bereits von Hrn. Rubens und mir[1]) mitgeteilt und durch die Bjerrumsche Theorie erklärt worden.

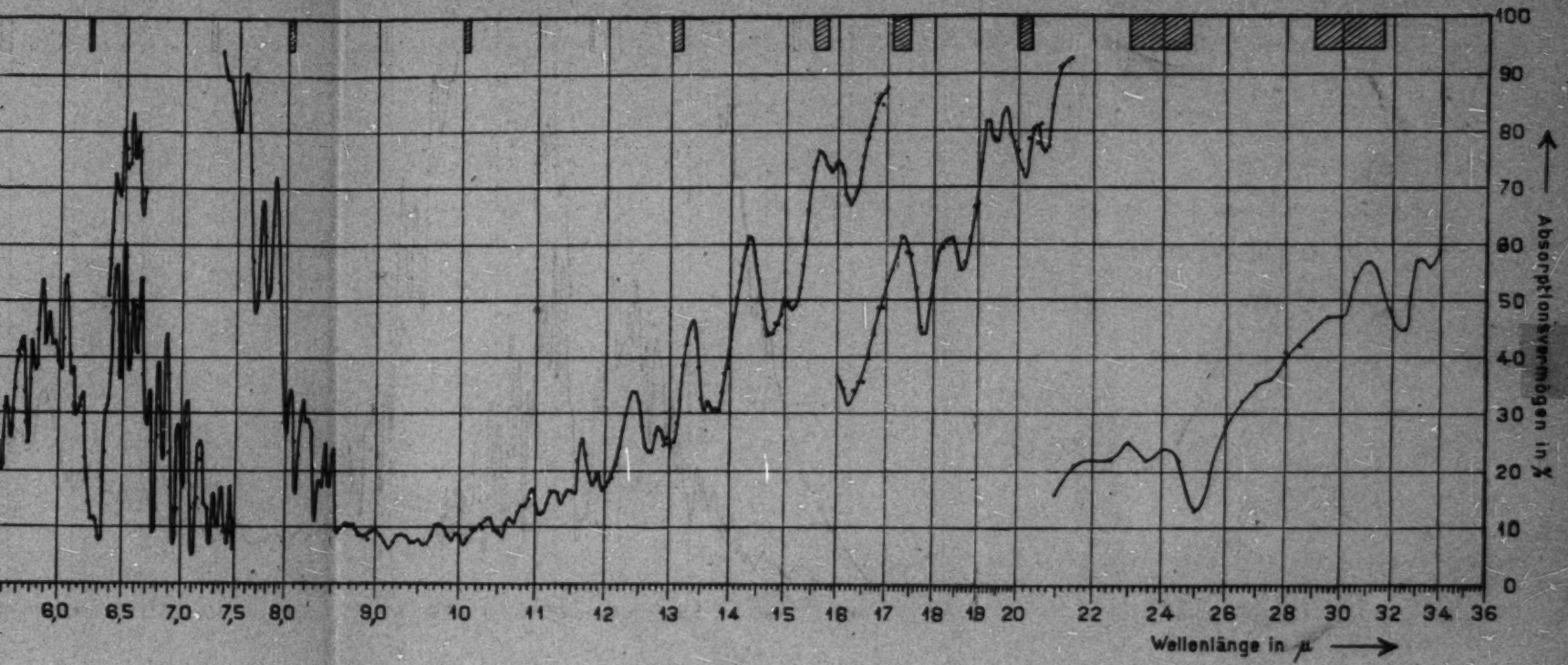
In der Tabelle (p. 495) sind noch die Wellenlängen aller beobachteten Maxima zusammengestellt. Es sind im ganzen 78 Maxima, von denen nur ca. 20 schon durch frühere Messungen festgestellt waren.

1) H. Rubens u. G. Hettner, l. c.

(Eingegangen 13. März 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.


Absorptionsvermögen in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,8
0,9
1,0
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2,0
2,2
2,4
2,6
2,8
3,0
3,2
3,4
3,6
3,8
4,0
4,5
5,0
5,5
Wellenlänge in μ


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Absorptionsvermögen in %
6,0 6,5 7,0 7,5 8,0 9,0 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 22 24 26 28 30 32 34 36
Wellenlänge in μ

er.

# Inhalt.


Seite

1. Max B. Weinstein. Zur Prüfung der Annahmen über die thermodynamischen Potentiale . . . . . 497
2. Max Jakob. Über den Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgleichung von Gasen bei kleinen Drucken . . . . . 527
3. Gerhard Hettner. Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes . . . . . 545



Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren tunlichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 7.

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 55.

## 1. *Zur Prüfung der Annahmen über die thermodynamischen Potentiale;* von *Max B. Weinstein.*

Für die Prüfung der grundlegenden Form der thermodynamischen Potentiale ist eine große Zahl von Methoden ausgearbeitet und angewendet worden. Ich habe das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial in meiner „Thermodynamik" zusammengetragen und bearbeitet. Dabei ergab sich, daß diese Prüfung an Sicherheit noch recht viel zu wünschen übrigläßt und daß namentlich die Methoden selbst nicht unerheblichen Einwürfen ausgesetzt sind. Ich will darum im folgenden weitere Methoden theoretisch entwickeln, von denen ich hoffe, daß sie sich auch praktisch werden durchführen lassen. Doch muß ich zunächst über die bisherigen Methoden einige Bemerkungen voraussenden, die naturgemäß nur kritisch sein können.[1])

1. Eine gewisse Stütze für die bekannten Annahmen über die thermodynamischen Potentiale hat man in den van t'Hoffschen Gasgesetzen für verdünnte Lösungen gesehen, sofern man glaubte, diese Gesetze auf Grund thermodynamischer Erwägungen ableiten zu können. Daß diese Gesetze nur osmotische Verhältnisse betreffen sollen, ist klar. So faßt denn auch van t'Hoff[2]) den inneren Druck in einer verdünnten Lösung gegen die Zellwand auf als Differenz des Gesamtdruckes aller Stoffe der Lösung gegen den äußeren Druck derjenigen Stoffe, die durch die Zellwand Durchgang finden. Indem er dann im Gleichgewicht den Druck dieser letzteren Stoffe außerhalb der Zellwand gleichsetzt dem Drucke der gleichen Stoffe innerhalb der Zellwand, erhält er als

1) Einiges habe ich in meiner „Thermodynamik" an verschiedenen Stellen bereits vorgebracht. In nachstehendem ist es kurz erwähnt und genauer durchgeführt und vervollständigt. Manches im Urteil zu Weitgehende ist auch eingeschränkt.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 1. p. 461. 1887.

osmotischen Druck den Druck derjenigen Stoffe, die durch die Zellwand nicht durchgehen. Diese Gleichsetzung bedingt aber bereits die Annahme, daß zwischen den gelösten Stoffen keine Wirkungen vorhanden sind; denn die nicht durchgehenden Stoffe sollen sich verhalten, wie wenn sie allein sich in der Zelle befänden, was schon dem Verhalten der Gase entspricht. Auch wird der osmotische Druck kinetisch geradezu wie ein Gasdruck behandelt, und demgemäß auch seine Proportionalität mit der Konzentration unmittelbar ausgesprochen. Es ist später versucht worden, diese Proportionalität auf Grund thermodynamischer Erwägungen zu begründen, und ich möchte einige dieser Versuche einer kurzen Erörterung unterziehen.

Planck[1]) leitet alles sogleich in der Form einer Zustandsgleichung der gelösten Stoffe, wie sie für ein Gasgemisch gilt, ab, also in Form der Hauptgleichung van t'Hoffs. Der eigenartige Gedankengang ist folgender. Aus der allgemeinen Theorie des thermodynamischen Gleichgewichtes bei Massenumsetzungen erhält er für den osmotischen Druck $P$ bei der *relativen* Konzentration $c$, der absoluten Temperatur $\vartheta$ und dem spezifischen Volumen der Lösung $v$ zunächst

$$\left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)_{\vartheta} = \frac{\vartheta \varphi}{v}; \tag{1}$$

$\varphi$ ist eine gewisse Funktion von Druck, Temperatur und Konzentration.

Für verdünnte Lösungen wird sie aus den besonderen Ansätzen für die thermodynamischen Größen ermittelt, und so erst folgt eine bestimmte Gleichung für $\partial P/\partial c$. Da nun $P$ und $c$ kleine Größen sein sollen, so wird $\partial P/\partial c$ mit $P/c$ gleichgesetzt, und damit die van t'Hoffsche Hauptgleichung erhalten. Die Ersetzung von $\partial P/\partial c$ durch $P/c$ bedeutet aber, wie ich glaube, schon die Annahme, daß der osmotische Druck der relativen Konzentration proportional ist. Eine Entwicklung nach dem Taylorschen Satze gäbe nur $(\partial P/\partial c)_{c=0} = P/c$, und wenn $\partial P/\partial c = (\partial P/\partial c)_{c=0}$ sein soll, muß $P$ dem $c$ proportional sein. Im Grunde aber darf man *theoretisch* keine andere Forderung stellen, als daß $P$ und $c$ gleichzeitig Null werden. Es wären dann auch Abhängigkeiten möglich wie $P \sim \log(1-c)$ oder $P \sim e^{-\frac{a^2}{c}}$ u. a. Im ersten Beispiel könnte

1) M. Planck, Thermodynamik. 3. Aufl. 1911, p. 210, 253.

noch $\partial P/\partial c$ näherungsweise durch $P/c$ ersetzt werden, im zweiten aber nicht mehr, und ebenso nicht in vielen anderen Fällen.

Denselben Mangel hat auch die von mir[1]) ausgearbeitete thermodynamische Theorie; sie gibt ebenfalls nicht den osmotischen Druck selbst als Funktion der Konzentration. Ist $\Phi_0'$ das thermodynamische Potential (Plancks „Charakteristische Funktion" negativ genommen und mit der absoluten Temperatur multipliziert) auf Masseneinheit bezogen des Lösungsmittels in der Lösung, $v_0$ das spezifische Volumen dieses Lösungsmittels außerhalb der Lösung, $C_1'$ die *absolute* Massenkonzentration des gelösten Stoffes in der Lösung, so lautet hier die Formel, sofern die Lösung so weit verdünnt ist, daß man die Dichte des Lösungsmittels in ihr gleich der außerhalb ihrer setzen darf,

$$(2) \qquad v_0 \left(\frac{\partial P}{\partial C_1'}\right)_\vartheta = -2 \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial C_1'}\right)_{C_1'=0}.$$

Diese Gleichung läßt sich aber nicht integrieren, weil $\Phi_0'$ gerade vom osmotischen Drucke abhängt, denn es ist Funktion des Druckes $p'$ in der Lösung. Man müßte also hier dieselbe Annahme machen wie in Plancks Theorie.

Unmittelbar den osmotischen Druck gibt eine Theorie von Duhem.[2]) Die Gleichung lautet hier

$$(3) \qquad v_0 P = \Phi_0(p', \vartheta) - \Phi_0'(p', \vartheta, C_0', C_1'),$$

$\Phi_0$ ist das $\Phi_0'$ entsprechende thermodynamische Potential des freien Lösungsmittels, jedoch auf den Druck $p'$ in der Lösung bezogen, $C_0'$ die absolute Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung, so daß $C_0' + C_1' = 1$ sein würde. Ich habe früher geglaubt[3]), daß man hieraus die Beziehung gewinnen könne

$$(4) \qquad P = -\frac{2}{v_0}\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial C_1'}\right)_{C_1'=0} C_1',$$

sehe aber jetzt, daß das nicht der Fall ist. Also auch Duhems Rechnung führt nicht zum Ziel.

Hiernach läßt sich rein aus thermodynamischen Betrach-

1) M. B. Weinstein, Thermodynamik. 3. p. 37. 1905.

2) P. Duhem, Travaux et Mémoirs des Facultés de Lille, Dissolutions et Mélanges, Premier Mémoire p. 123.

3) M. B. Weinstein, l. c. p. 39.

tungen die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration nicht erweisen, auch nicht aus Vernachlässigungen, wie sie bei verdünnten Lösungen sich bieten. Die bisherigen Beweise enthalten immer eine petitio principii. Ganz ebenso steht es um die rein thermodynamische Ableitung der Proportionalität des osmotischen Druckes mit der absoluten Temperatur. Von Plancks Ableitung ist schon oben gesprochen. van t'Hoffs eigene Ableitung hat zur Voraussetzung, daß bei osmotischem Ein- oder Heraustreten von Lösungsmittel in die Lösung oder aus ihr nur äußere Arbeit in Frage kommt, keine innere. Da aber bei einem solchen Vorgange die Lösungsschichten zunächst verschiedene Konzentration erhalten müssen, die Lösung jedoch als homogen angesetzt werden muß, ist die Arbeit der Konzentrationsausgleichung vernachlässigt, d. h. von vornherein angenommen, daß die Diffusion in verdünnten Lösungen keine Arbeit bedingt, wie bei Gasen. Dazu kommt, daß Vorgänge mit Diffusion überhaupt nicht umkehrbar sind, auch nicht in osmotischen Vorgängen als umkehrbar angesehen werden dürfen, obwohl dort im vollständigen Kreisprozeß allerdings die Diffusion in dem einen und in dem entgegengesetzten Sinne vor sich geht. Vielfach wird zu dem Auskunftsmittel gegriffen, daß die Lösung in so großer Menge genommen wird, daß die Konzentrationsänderung durch Ein- oder Austritt von Lösungsmittel soll vernachlässigt werden dürfen. Das scheint mir theoretisch fruchtlos zu sein; denn ist diese Änderung auf die große Menge berechnet im einzelnen auch geringfügig, so muß dafür doch die Ausgleichung durch die große Menge erfolgen, man gewinnt also theoretisch nichts. Überhaupt scheinen mir solche und ähnliche Auskunftsmittel sehr unwillkommen zu sein, denn entweder wird durch sie die Aufgabe verbesondert, so daß ihre Lösung nur Einzelfälle betrifft, oder die Lösung wird mit gedanklichen, logischen Schwierigkeiten behaftet, die ihre Sicherheit in sehr zweifelhaftem Lichte erscheinen lassen. So z. B. genügt in unserem Falle die Annahme einer großen Menge von Lösung und Lösungsmittel noch nicht einmal; es muß auch eine große Berührungsfläche zwischen beiden vorausgesetzt werden. Wie immer bei der Arbeit mit kleinen Größen, hat man auch hier mit den Willkürlichkeiten in den Ansätzen für sie zu kämpfen.

Was man auf der einen Seite gewinnt, wie hier, daß auf die ganze große Menge berechnet die Konzentrationsänderung wie eine kleine Größe zweiter Ordnung angesehen werden darf, verliert man auf der anderen Seite, da, wie gesagt, die Ausgleichung in einer großen Menge erfolgen muß, die innere Arbeit aber gerade von dieser Ausgleichung in der großen Menge abhängt, wo die Größe zweiter Ordnung mit einer sehr großen Größe multipliziert erscheint.

Endlich der geistvolle Beweis van t'Hoffs, daß der osmotische Druck wie ein Gasdruck anzusehen sei, beruht zunächst wieder auf einer Fortlassung der inneren Arbeiten, und dann auf der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes, also für Gaslösungen, und der Übergang zu anderer Lösung ist im Grunde willkürlich.

Bei freien, nicht osmotischen Lösungen kann das thermische Verhalten der gelösten Stoffe naturgemäß nur durch das der Lösung selbst bestimmt sein, so daß z. B. die thermische Ausdehnung dieser Stoffe gleich ist der Ausdehnung dieser Lösungen in der gewöhnlichen Auffassung. Bei osmotischen Lösungen dagegen kommt noch hinzu das Verhalten des Lösungsmittels innerhalb gegen das außerhalb der Lösung. So fügt sich hier zu der gewöhnlichen Ausdehnung noch die hinzu, welche durch das eintretende Lösungsmittel herbeigeführt wird. Hiernach wäre ein Gesetz wie das Boyle-Gay-Lussacsche bei Stoffen in osmotischen Lösungen nicht eigentlich als eine Zustandsgleichung dieser Stoffe anzusehen; hydrodynamische Zuströmungen oder Abströmungen spielen mit. Gleichwohl scheint es mir ausgeschlossen, daß auf Grund rein thermodynamischer Betrachtungen ein solches Gesetz abgeleitet werden kann, da es ja von den Eigenschaften der Stoffe in der Lösung abhängt, über die nur die unmittelbare Kenntnis der Beschaffenheit der Stoffe entscheiden kann. Hiernach wird es doch am besten sein, von den thermodynamischen Begründungen, als eigentlich Scheinbegründungen, abzusehen und die Gasgesetze lediglich als Erfahrungsgesetze auf die Verhältnisse osmotisch gelöster Stoffe in starker Verdünnung anzuwenden, bis wir eine vollständigere Kinetik dieser Stoffe aufzustellen vermögen.

Planck[1]) hat dem dadurch zu entgehen versucht,

1) M. Planck, l. c. p. 228.

daß er die thermodynamischen Funktionen der einzelnen Stoffe wenigstens noch von der Wirkung zwischen diesen Stoffen und dem Lösungsmittel abhängen läßt; aber diese Abhängigkeit kommt in den Entwicklungen tatsächlich nicht zum Vorschein. Es seien $n_0, n_1, n_2, \ldots$ die Molekelnzahlen aller ineinander gelösten Stoffe, $v_0, v_1, v_2, \ldots$ die Volumina der Mole, $\varphi_0 + a_0, \varphi_1 + a_1, \varphi_2 + a_2, \ldots$ Plancks molekulare charakteristische Funktionen, und es werde gesetzt

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots \tag{5}$$

und mit $\Sigma$ als Zusammenfassung für alle Phasen des Systems

$$\sum \frac{1}{R}(\nu_0 \varphi_0 + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots) = \log K,$$

so ist

$$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{r}{R\vartheta^2}, \quad \frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{v}{R\vartheta}. \tag{6}$$

$r$ ist die bei einer Umwandlung, die allein die Molekelnzahlen betrifft, von außen zuzuführende Wärme, $v$ die dabei eintretende Volumen*änderung* des ganzen Systems. Soweit ist alles völlig unabhängig von irgend einer Theorie der Lösungen. Nun werden die $\varphi$ als bestimmt allein durch Gesamtdruck und Temperatur angesehen, und in sie wird eine etwaige Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelösten Stoffe verlegt. Die $a_0, a_1, a_2, \ldots$ aber werden wie für ideale Gase angesetzt mit $-R \log c_0, -R \log c_1, -R \log c_2, \ldots$, wo die $c$ die absoluten Molekelnkonzentrationen bedeuten. Für das Gleichgewicht gegen Umsätze der Molekelnzahlen wird dann als andere Festsetzung für $\log K$ gegeben:

$$\log K = \sum (\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots). \tag{7}$$

Diese Festsetzung wird mit den beiden Hauptgleichungen (6) verbunden, und so scheiden die Funktionen $\varphi$, welche die Träger einer Einwirkung der gelösten Stoffe aufeinander sein sollten und sein könnten, völlig aus. An ihre Stelle treten die dem idealen Gaszustande gehörenden Größen $\nu \log c$. Man darf über dem Glanz dieser Theorie ihre eigentliche Bedeutung nicht vergessen; es ist für sie wie für jede andere rein thermodynamische Theorie eben unmöglich, über die Beschaffenheit der Lösungen etwas auszusagen[1]), und das muß geschehen,

1) Wie übrigens Planck selbst bemerkt, l. c. p. 266.

wenn man Gesetze wie die van t'Hoffschen theoretisch begründen will.

2. Nur bei Elektrolyten anwendbar ist die Verbindung des Arrheniusschen Leitfähigkeitsgesetzes mit Gleichungen der Thermodynamik. Allein da jenes Gesetz, selbst für unsere Rechenmöglichkeiten, nur in erster Näherung besteht, können die gewonnenen Bestätigungen oder Nichtbestätigungen der Formeln mit Sicherheit weder zugunsten noch zuungunsten der thermodynamischen Ansätze gebraucht werden. Dazu kommt hinsichtlich der gemachten zahlenmäßigen Anwendungen noch eines. Das Arrheniussche Gesetz wird verbunden entweder mit dem Verdünnungsgesetze von Ostwald oder mit den Gefrierpunkts- und Siedepunktsbeziehungen von van t'Hoff und Planck. Nun gibt es ein eigentliches „Verdünnungs"gesetz als solches überhaupt nicht. Jede thermodynamische Dissoziationsgleichung führt zu einem Verdünnungsgesetze, und das Ostwaldsche bildet nur einen Sonderfall für ganz bestimmte Vorgänge innerhalb der Lösungen, und dazu nur in erster Näherung gerechnet. An sich aber gehört also zu jedem Vorgang ein eigenes Verdünnungsgesetz in Gestalt der Gleichgewichtsgleichung für diesen Vorgang. Ich habe darum in meiner Thermodynamik[1]) eine große Zahl solcher Verdünnungsgesetze angegeben und die allgemeine Form festgestellt. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz entspricht dem einfachsten Falle der Dissoziation in zwei Ionen, wenn man noch gewisse Glieder vernachlässigt. Wenn in der einen Ionenreihe je zwei Ionen sich vereinigen, so folgt ein Gesetz, das unter dem Namen van t'Hoffs bekannt ist. Andere Gesetze folgen, wenn ein und zwei Ionenreihen vorhanden sind, noch andere bei zwei und zwei usf. Zerfällt ein Elektrolyt, dessen ursprüngliche absolute Molekelnkonzentration $(c)$ ist in $s$ Ionenarten, die aus $n_1, n_2, \ldots, n_s$ Reihen bestehen, und ist $k = \Sigma n$, $K$ die bekannte thermodynamische Druck-Temperaturfunktion, $\lambda'$ die auf Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bezogene Äquivalentleitfähigkeit der Lösung, so lautet meine allgemeine Verdünnungsformel, bei Zugrundelegung des Arrheniusschen Gesetzes

$$n_1^{n_1} n_2^{n_2} \ldots n_s^{n_s} \frac{(c)^{k-1}}{(1+(c)(k-1)\lambda')^{k-1}} \frac{\lambda'^k}{1-\lambda'} = K.$$

1) M. B. Weinstein, Thermodynamik. 3. p. 660ff.

Polymerisierungen sind eingeschlossen, da die $n$ die Zahl *wirklich* vorhandener Reihen in jeder Art feststellen. Wie noch weitere Vorgänge, namentlich Hydratisierung, zu berücksichtigen sind, ist an der genannten Stelle gleichfalls angegeben, ebenso wie ($c$) aus der Verdünnung allgemein zu berechnen ist. Man hat aber ohne Rücksicht auf die tatsächlichen Verhältnisse in den Lösungen meist die einfache Ostwaldsche Formel angewendet. Und da man so oft auf starke Widersprüche gegen die Erfahrung gestoßen ist, hat man sie in der mannigfachsten Weise abgeändert, bis schließlich sie sich in Interpolationsformeln verwandelt hat, denen theoretische Bedeutung nicht mehr beigemessen werden kann[1]), wie auch F. Kohlrausch hervorgehoben hat. Freilich muß zugegeben werden, daß wir gegenwärtig noch nicht die Mittel haben, die jedem Falle *zugehörigen* Formeln anzuwenden, weil wir meist nicht wissen, wann der betreffende Fall vorliegt, ob eine Dissoziation nach eins und eins, oder nach eins und zwei, oder nach zwei und drei usf. geschieht, ob nicht mit ihr Polymerisation, Hydratation usf. verbunden ist. Es würde sich um Ausprobieren der verschiedenen Formeln handeln, um umgekehrt auf die tatsächlichen Verhältnisse zu schließen. So mag eine große Zahl der festgestellten Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Erfahrung hier, abgesehen von der Ungenauigkeit des Arrheniusschen Gesetzes, an der unrichtigen Wahl der thermodynamischen Formeln liegen. Was ich darüber in meinem genannten Buche gesagt habe, ist leider verhallt, und ich selbst habe keine Möglichkeit, so massenhafte Rechnungen auszuführen. Jedenfalls dürfen die Unstimmigkeiten zunächst noch nicht der Thermodynamik und ihren besonderen Ansätzen für die Potentiale zu Lasten geschrieben werden; diese Methode läßt eben die Frage noch unentschieden.

Zweitens hat man das Arrheniussche Gesetz mit den van t'Hoff-Planckschen Gesetzen für die Siedepunkte und Gefrierpunkte von Lösungen in Verbindung gebracht. Hier muß ich etwas Grundsätzliches bemerken, was die Deutung dieser Gesetze betrifft, und von der Deutung hängt ja die Anwendung ab. Es genügt, die einfachsten Verhältnisse zu betrachten. Nehmen wir also die Siedepunktsformel

1) M. B. Weinstein, l. c. p. 695ff.

$$J \tau d\vartheta = -R\vartheta^2 d(\log c_0) ,$$

wo $\tau$ die molekulare Verdampfungswärme der Lösung, $c_0$ die absolute Konzentration des Lösungsmittels der Lösung, $\vartheta$ die absolute Temperatur bedeutet und das Elektrolyt mit allen Ionen als nichtflüchtig angenommen ist. Sie stellt fest, wie im System von Lösung und Dampf die Konzentration des Lösungsmittels der Lösung durch Verdampfung abnimmt, wenn die Temperatur erhöht wird. Nicht aber bezieht sich die Formel auf eine Lösung mit verschiedenem Elektrolytgehalt; denn bei der Ableitung der Formel aus der Planckschen Wärmetönungsgleichung ist das Elektrolyt als unverändert vorausgesetzt, und das Lösungsmittel als veränderlich. Darauf hat es auch keinen Einfluß, daß man die obige Formel auch den Verhältnissen bei Lösungen mit flüchtigen Elektrolyten anpassen kann, wie es von Planck geschehen ist. Die Hauptsache ist, sie soll eine *Siedepunkts*formel einer Lösung sein, nicht eine Formel für Eintritt oder Ausfall eines Elektrolyts. Nun kann man die obige Formel auch schreiben

$$J \tau d\vartheta = -R\vartheta^2 d(\log(1 - c_1)) ,$$

wenn $c_1$ die Konzentration der nichtflüchtigen Stoffe bezeichnet. In dieser Form scheint auch die Beziehung auf *zwei* Lösungen möglich, von denen eine für die Elektrolytstoffe, die Konzentration $c_1$, die andere die $c_1 + dc_1$ hat, während im übrigen beide Lösungen gleich sind; $d\vartheta$ wäre dann der Unterschied ihrer Siedetemperaturen. So ist die übliche Deutung, und dieser bin ich selbst auch zuerst gefolgt. Später glaubte ich sie verlassen zu müssen. Denn erstens handelt es sich ja nur um eine mathematische, formelle Ersetzung einer Größe durch eine andere, wodurch eine physikalische Umdeutung nicht begründet werden kann. Zweitens wäre das nicht verschieden von dem Falle *einer* Lösung mit eintretendem oder austretendem Elektrolyt, der schon erwähnt ist. Bleibt es aber dabei, daß sich die Formel auf zwei Gleichgewichtszustände des Lösungsmittels einer und derselben Lösung im Siedepunkte beziehen soll, die sich in der Temperatur um $d\vartheta$ unterscheiden sollen, so gilt das gleiche für das Integral

$$\frac{J}{R}\int \tau \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} = \log \frac{(c_0)_h}{(c_0)_h} ,$$

und hier kann nun, da es immer dieselbe Lösung sein soll,

in der das Elektrolyt stets verbleibt, $(c_0)_1$ niemals Eins sein, so daß man mit einer solchen Formel — und das gilt gleicherweise für die Spannungsformel und für die Schmelzpunktsformel — niemals Konzentrationen, sondern immer nur Konzentrationsverhältnisse bestimmen kann. Und so lassen die bezeichneten Formeln nur relative Prüfungen der Theorie zu, nicht absolute. Man könnte meinen, daß man $(c_0)_1$ doch sehr angenähert gleich Eins rechnen dürfte, wenn man von einer ganz verdünnten Lösung ausginge. Aber die benutzten Ansätze für die Potentiale sollen sich ebenfalls auf verdünnte Lösungen beziehen, und so sollte $(c_0)_2$ auch in der Nähe von Eins sein, und die Vernachlässigung ist also nicht zulässig. Dehnt man diese Ansätze auch auf konzentriertere Lösungen aus — und eine Grenze für sie hat man sich noch nicht gesetzt —, so mag es freilich bei der üblichen Rechnung bleiben. Doch läßt sich gegenwärtig wenig darüber sagen.

3. Das Obige hat auch Bezug auf diejenigen rein thermodynamischen Methoden, bei denen von den behandelten Formeln Gebrauch gemacht wird. Aus den erheblichen Unstimmigkeiten mit der Erfahrung haben bekanntlich Nernst[1]) und Jahn[2]) Anlaß genommen, die Ansätze für die thermodynamischen Potentiale zu erweitern. Aber wohl die Schwierigkeiten der Rechnungen haben diese Erweiterungen auf dem Punkte stehen lassen, bis zu welchem ihre Urheber sie gebracht haben. Wegen dessen, was ich selbst dazu zu sagen gehabt habe, darf ich auf meine Thermodynamik verweisen, ebenso wegen solcher Formeln, wie die von Göbl u. a., die auf Ersetzung der rationellen, aber nicht ausreichenden Formeln, durch Interpolationsformeln mit zum Teil großer Zahl willkürlicher Konstanten hinauskommen.[3]) Zu verhältnismäßig günstigen Ergebnissen hat die Methode geführt, welche die Verteilung von Elektrolyten zwischen nicht mischbare Flüssigkeiten mit der Dissoziation dieser Elektrolyte verbindet. Die Theorie auf Grund der üblichen Ansätze für die Potentiale hatte Nernst gelehrt. Es ergab sich so in den Ver-

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**. p. 495. 1901.

2) H. Jahn, Grundriß der Elektrochemie. II. p. 115. 1905, und l. a., Zeitschr. f. physik. Chem. **37**. p. 490. 1901; **41**. p. 275. 1902.

3) M. B. Weinstein, l. c. **3**. p. 709, 729, 738.

suchen von Rothmund und Drucker für Pikrinsäure in Wasser die Dissoziationsgröße $K$ in einem Gebiete von 0,0024 bis 0,068 Mol im Liter regellos um einen Mittelwert schwankend, also wesentlich konstant (für 0,093 Mol fand sich freilich ein erheblich höherer Wert). Aber mit den Ergebnissen der Schmelzpunktformel war verhältnismäßig wenig Übereinstimmung. Dem Obigen zufolge wird das wie in vielen anderen Fällen an dieser Formel liegen, besser an der ungerechtfertigten Art ihrer Anwendung. Über die Methoden unter Zuziehung der elektromotorischen Kräfte habe ich nichts Besonderes zu bemerken; ihre Ergebnisse haben sich vielfach als in sehr guter Übereinstimmung mit denen der Dissoziationsgleichungen und auch als solche der Theorie entsprechend erwiesen. Es scheint überhaupt, als ob die thermodynamische Theorie der elektromotorischen Kräfte noch am besten der Erfahrung nachkommt und in sich gefestigt ist.

Ich gehe nun dazu über, Formeln für einige weitere Methoden zu entwickeln. Sie bieten sich zum Teil von selbst dar.

4. Zunächst führen die Grundgleichungen des Gleichgewichts selbst zu solchen Formeln, die also für jedes beliebige Gleichgewicht in Frage kommen könnten.

Bedeutet $\beta$ die Zahl der Phasen, $a$ die der Bestandteile einer Phase, die von Phase zu Phase verschieden sein kann, ist $\mathfrak{F}_{i\varkappa}$ das molekulare thermodynamische Potential eines Bestandteiles, $N_{i\varkappa}$ die Molekelnzahl, so nimmt Planck als Gleichgewichtsbedingung gegen isothermisch-isobare umkehrbare Umsetzungen

$$\sum_{i=0}^{i=a}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\beta}\delta(N_{i\varkappa}\mathfrak{F}_{i\varkappa}) = 0\,. \tag{8}$$

Nach der ursprünglichen Theorie von Gibbs ist bekanntlich

$$\sum_{i=0}^{i=a}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\beta}\mathfrak{F}_{i\varkappa}\,\delta N_{i\varkappa} = 0\,, \tag{9}$$

so daß noch folgen würde

$$\sum_{i=0}^{i=a}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\beta}N_{i\varkappa}\,\delta\mathfrak{F}_{i\varkappa} = 0\,, \tag{10}$$

was auch einer bekannten Beziehung von Gibbs entspricht und auch sonst sich rechtfertigt, wie ich an anderer Stelle

dargetan habe. In der Planckschen Theorie der Potentiale ist diese letztere Beziehung identisch erfüllt, und das mag der Grund sein, weshalb auf sie in der Regel überhaupt nicht geachtet wird. Nun entspringen die Glieder $R \log c$ an sich aus der Umrechnung der Partialdrucke der Stoffe, von denen die $\mathfrak{F}$ zunächst abhängen, auf den Gesamtdruck. Da diese Umrechnung — nicht bloß für Stoffe in starker Verdünnung, sondern auch für das Lösungsmittel, also allgemein — wie bei idealen Gasen ausgeführt ist, so fehlt eine Berücksichtigung der Wirkung der Molekeln aufeinander, die ja die Teildrucke beeinflußt. Also müßte man außer von den Gliedern $R \log c$ noch eine besondere Abhängigkeit der Potentiale von den $N$ annehmen, was aber in der Planckschen Theorie — wiederum nicht bloß bei den verdünnten Stoffen, sondern auch beim *Lösungsmittel*, also allgemein — nicht geschieht. Läßt man diese Abhängigkeit zu, so bleibt die zweite Gibbssche Gleichung neben der ersten bestehen, und es fallen nur die Glieder $R \Sigma \Sigma N \delta \log c$ als identisch mit Null heraus.

Wir nehmen den Fall der Dissoziation eines Stoffes innerhalb eines Lösungsmittels. 0 kennzeichne dieses Lösungsmittel, ein Akzent den zerfallenden Stoff. Eine Molekel dieses letzteren gebe $n_1, n_2, \ldots, n_\varkappa$ Teilmolekeln verschiedener Art, die nebeneinander bestehen, ohne neue Verbindungen einzugehen. Die aus der Gibbsschen ersten Gleichung (9) folgende Gleichgewichtsbeziehung ist

$$(11_1) \qquad \Delta \mathfrak{F} = \mathfrak{F}' - (n_1 \mathfrak{F}_1 + n_2 \mathfrak{F}_2 + \ldots + n_\varkappa \mathfrak{F}_\varkappa) = 0$$

oder auch

$$(11_2) \quad \Delta \mathfrak{F} = n_1 (\mathfrak{F}_1' - \mathfrak{F}_1) + n_2 (\mathfrak{F}_2' - \mathfrak{F}_2) + \ldots + n_\varkappa (\mathfrak{F}_\varkappa' - \mathfrak{F}_\varkappa) = 0,$$

woselbst die $\mathfrak{F}_i'$ die Potentiale der Teilmolekeln, während diese sich noch im Verbande der ganzen Molekel befinden, bedeuten. Gleichgewicht tritt ein, sobald die Zunahme der Potentiale für eine Gruppe von Teilmolekeln beim Austritt aus dem Verbande der Abnahme bei dem Reste dieser Teilmolekeln gleich ist. Die zweite Gibbssche Gleichung gibt, weil $\delta N_0 = 0$ sein sollte und allgemein $N_i = \big((N') - N'\big) n_i$ ist, wo $(N')$ den Ausgangswert von $N'$ bedeutet,

$$(12_1) \qquad N' \frac{d \mathfrak{F}'}{d N'} + N_1 \frac{d \mathfrak{F}_1}{d N'} + N_2 \frac{d \mathfrak{F}_2}{d N'} + \ldots + N_\varkappa \frac{d \mathfrak{F}_\varkappa}{d N'} = 0,$$

oder

$$(12_3) \qquad N' \frac{d\,\Delta\mathfrak{F}}{d\,N'} + (N') \sum_{i=1}^{i=\varkappa} n_i \frac{d\,\mathfrak{F}_i}{d\,N'} = 0\,,$$

und wegen (11) auch

$$(12_3) \qquad \frac{d}{d\,N'} \left( N' \,\Delta\mathfrak{F} + \sum_{i=1}^{i=\varkappa} n_i (N')\,\mathfrak{F}_i \right) = 0\,,$$

oder

$$(12_4) \qquad \frac{d}{d\,N'} \left( N' \,\mathfrak{F}' + ((N') - N') \sum_{i=1}^{i=\varkappa} n_i\,\mathfrak{F}_i \right) = 0\,.$$

$d/dN'$ bedeutet eine totale Differentiation nach dem Muster

$$(13_1) \qquad \frac{d}{d\,N'} = \frac{\partial}{\partial\,N'} - n_1 \frac{\partial}{\partial\,N_1} - n_2 \frac{\partial}{\partial\,N_2} - \ldots - n_\varkappa \frac{\partial}{\partial\,N_\varkappa}\,,$$

wobei nur die Abhängigkeit von $N_0$ fehlt. Sind die Potentiale vom Lösungsmittel allein abhängig, so findet sich die zweite Gibbssche Gleichung identisch erfüllt. In leichtverständlicher Symbolik hat man auch

$$(13_2) \qquad \frac{d}{d\,N'} = \frac{\partial}{\partial\,N'} + \left(\frac{\partial}{\partial\,N'}\right)_1 + \left(\frac{\partial}{\partial\,N'}\right)_2 + \ldots + \left(\frac{\partial}{\partial\,N'}\right)_\varkappa .$$

Im besonderen Falle, daß die rechtsstehenden Differentialquotienten, die an sich allgemein voneinander verschieden sind, gleich sein sollten, wird $(12_4)$

$$(12') \qquad \frac{\partial}{\partial\,N'} \left( N' \,\mathfrak{F}' + ((N') - N') \sum_{i=1}^{i=\varkappa} n_i\,\mathfrak{F}_i \right) = 0\,.$$

Die Klammergröße darf dann von $N'$ nicht abhängen (nachdem die Glieder $R \log c$ fortgelassen sind), was durch die verschiedensten Annahmen bewirkt werden kann, z. B. auch nach den Vorschlägen von Jahn für die Darstellung der Potentiale, jedoch selbstverständlich unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung unter (11). Darüber später. Hier bemerke ich aber, daß schon eine der letzten Gleichungen ein Kriterium für die Zulässigkeit der üblichen Annahme über die thermodynamischen Potentiale abgeben kann.

**5.** Ein zweites Kriterium, das viel eher einer Prüfung unterzogen werden kann, besteht in folgendem.

Es werde unter Erhaltung von Löslichkeit, Gesamtdruck und Temperatur zu der Lösung die Menge $d\,(N')$ des sich dissoziierenden Stoffes hinzugefügt. Bleibt davon der Teil $dN'$ undissoziiert, so ist zunächst

$$d\,N_i = n_i\,(d\,(N') - d\,N');\; i = 1, 2, \ldots, \varkappa\,.$$

Die erste Gibbssche Gleichgewichtsbedingung gibt nun allgemein

$$\mathfrak{F}_0\,dN_0 + \mathfrak{F}'\,dN' + \sum_{i=1}^{i=\varkappa}\mathfrak{F}_i\,dN_i + d\mathfrak{F}'\,dN' + \sum_{i=1}^{i=\varkappa} d\mathfrak{F}_i\,dN_i + d\mathfrak{F}_0\,dN_0 = 0\,,$$

und da wir vom Gleichgewicht ausgehen, ist

$$d\mathfrak{F}_0\,dN_0 + d\mathfrak{F}'\,dN' + \sum_{i=1}^{i=\varkappa} d\mathfrak{F}_i\,dN_i = 0\,,$$

also nach Früherem und wegen $dN_0 = 0$

$$d\mathfrak{F}' - n_1\,d\mathfrak{F}_1 - n_2\,d\mathfrak{F}_2 - \ldots - n_\varkappa\,d\mathfrak{F}_\varkappa = 0\,,$$

d. h.

$$d\,\Delta\,\mathfrak{F} = 0\,,$$

oder

$$(14_1)\quad \frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N'}\,dN' + \frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N_1}\,dN_1 + \frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N_2}\,dN_2 + \ldots + \frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N_\varkappa}\,dN_\varkappa = 0\,,$$

und nach den oben angegebenen Werten der $dN_i$

$$(14_2)\quad \frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N'}\,dN' + \big(d(N') - dN'\big)\sum_{i=1}^{i=\varkappa} n_i\,\frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}_i}{\partial\,N_i} = 0\,,$$

und mit $(13_1)$

$$(14_3)\quad \frac{d\,\Delta\,\mathfrak{F}}{d\,N'}\,dN' + d(N')\sum_{i=1}^{i=\varkappa} n_i\,\frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}_i}{\partial\,N_i} = 0\,,$$

was man, ebenfalls nach $(13_1)$, auch schreiben kann

$$(14_4)\quad \frac{d\,\Delta\,\mathfrak{F}}{d\,N'}\,\big(d(N') - dN'\big) - d(N')\,\frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N'} = 0\,.$$

Findet nach Vermehrung des Stoffes keine weitere Dissoziation statt, so hat man

$$(15')\quad \frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N'} = 0\,,$$

das kann hier nur bedeuten, daß $\Delta\,\mathfrak{F}$ identisch mit Null ist, das Gleichgewicht also neutral ist und bleibt, wenn auch Stoff hinzugefügt ist, was auch so klar ist, da ohne Dissoziation an sich $\mathfrak{F}'$ identisch gleich $n_1\,\mathfrak{F}_1 + n_2\,\mathfrak{F}_2 + \ldots$ sein muß. Die Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von den Molekelnzahlen bleibt dann offen. Im Gegenfalle, wenn vollständige Dissoziation eintritt, haben wir

$$(15_1'')\quad \frac{d\,\Delta\,\mathfrak{F}}{d\,N'} = \frac{\partial\,\Delta\,\mathfrak{F}}{\partial\,N'}\,,$$

also nach $(18_1)$

$$(15_2'') \qquad n_1 \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_1} + n_2 \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_2} + \ldots + n_\varkappa \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_\varkappa} = 0 ,$$

und wenn man an Stelle der $N$ die absoluten Molekelnkonzentrationen einführt

$$c_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = N_0 + N' + N_1 + N_2 + \ldots + N_\varkappa ,$$

folgt

$$(15_3'') \quad \left| \begin{array}{l} n_1 \left(\frac{1 - c_1}{c_1}\right) \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial c_1} c_1 + n_2 \left(\frac{1 - c_2}{c_2}\right) \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial c_2} c_2 + \ldots \\ \qquad\qquad + n_\varkappa \left(\frac{1 - c_\varkappa}{c_\varkappa}\right) \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial c_\varkappa} c_\varkappa = 0 . \end{array} \right.$$

Hieraus erhellt, daß man mit den gewöhnlichen Annahmen über die Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von den Konzentrationen diese Gleichung nicht erfüllen kann, da man mit ihm nur Glieder gleichen Zeichens erhält. Es müssen also diese Potentiale noch in anderer Weise von den Molekelnzahlen abhängig sein als nur in der nach Muster der idealen Gase angesetzten. Oder der Fall vollständiger Dissoziation ist nur vereinzelt und läßt eine Fortsetzung nicht zu. Das wäre möglich, da die Hinzufügung weiteren Stoffes die Konzentration dieses Stoffes verstärkt. Doch wäre freilich kaum zu verstehen, wie ein solches Verhalten einer Lösung allgemein sein sollte, während man es doch nur von bestimmten Werten der Konzentration, bis zu denen hin vollständige Dissoziation möglich ist, ab erwarten würde. Man würde ja eher annehmen, daß, solange diese Werte nicht erreicht sind, die Konzentrationsvermehrung das Verhalten des Stoffes nicht beeinflußt, also der vollständigen Dissoziation weitere vollständige Dissoziation folgt. Hier bliebe dann nur der Ausweg, daß vollständige Dissoziation überhaupt nicht vorhanden ist und gewissermaßen nur einen Grenzzustand darstellt, dem der Stoff mit stetig abnehmender Konzentration zustrebt, ohne ihn je zu erreichen, solange die Konzentration einen, wenn auch noch so geringen, aber angebbaren Wert hat. Oder daß sie in der Tat nur für ganz bestimmte Konzentrationen besteht und außerhalb deren nicht. Und beides entspricht wohl der allgemeinen Ansicht.

Über die Zwischenfälle läßt sich aus den Gleichungen (14) Bestimmtes nicht entnehmen. Es setzen im Grunde diese

Gleichungen den *Konzentrationsgradienten* der Dissoziation fest, wenn $\Delta\mathfrak{F}$ bekannt ist. Indem wir für diesen Gradienten schreiben

$$\frac{d(N') - dN'}{d(N')} = \xi,$$

wird

$$(14_5) \qquad \xi \frac{d\Delta\mathfrak{F}}{dN'} - \frac{\partial\Delta\mathfrak{F}}{\partial N'} = 0, \qquad (14_6) \quad \xi = \frac{\frac{\partial\Delta\mathfrak{F}}{\partial N'}}{\frac{d\Delta\mathfrak{F}}{dN'}},$$

und nach $(13_2)$ geht $(14_4)$ über in

$$(14_7) \qquad \xi\left[\frac{\partial}{\partial N'} + \left(\frac{\partial}{\partial N'}\right)_1 + \left(\frac{\partial}{\partial N'}\right)_2 + \cdots\right]\Delta\mathfrak{F} - \frac{\partial}{\partial N'}\Delta\mathfrak{F} = 0.$$

In denjenigen *besonderen* Fällen, wo die sämtlichen Differentiationen das gleiche ergeben, hat man also[1])

$$(14') \qquad (\xi(\varkappa + 1) - 1)\frac{\partial\Delta\mathfrak{F}}{\partial N'} = 0.$$

Die Gleichung ist nach (15′) erfüllt, wenn keine Dissoziation stattfindet. Außerdem kann sie erfüllt sein, wenn man

$$\xi = \frac{1}{\varkappa + 1},$$

d. h.

$$dN' = \frac{\varkappa}{\varkappa + 1} d(N'), \qquad d(N') - dN' = \frac{1}{\varkappa + 1} d(N')$$

hat, die Zahl der in der Fortsetzung dissoziierten Molekel das $1/(\varkappa+1)$fache beträgt der Zahl aller Molekeln des zugefügten Stoffes. Das Gleichgewicht ist dann neutral; es setzt sich in derselben Weise fort, sobald Gelegenheit zu neuer Dissoziation geboten ist. Das wird wohl zutreffen bei stark verdünnten Lösungen oder auch im entgegengesetzten Falle, daß Dissoziation nicht vorhanden ist. So wäre bei binärer Dissoziation solches Gleichgewicht möglich, wenn immer so viele Teilmolekeln vorhanden sind als unzersetzte, jeder einzelnen unzersetzten Molekel eine einzelne Teilmolekel entspräche, ihr das Gleichgewicht hielte.

Im allgemeinen wird $\xi$ außer von Druck und Temperatur von allen Molekelnzahlen abhängen. Nach den vorliegenden Erfahrungen wird man aber die Dissoziation als allein durch

1) Die folgende Gleichung, die sich schon in meiner „Thermodynamik" findet (3. p. 66f. u. 97) habe ich dort für allgemeingültig gehalten, was also ein Versehen ist.

den Anfangszustand bestimmt ansehen dürfen. $\xi$ wäre dann Funktion nur von $(N')/N_0$, etwa

$$\xi = \beta e^{-\alpha' \frac{(N')}{N_0}}$$

oder ähnlich, jedenfalls von $N'$, $N_1$, $N_2$, ..., $N_\varkappa$ unabhängig. Dann ließe sich die Differentialgleichung $(14_5)$ durch Versuche integrieren, und man erhielte wenigstens für den Unterschied der Potentiale der Bestandteile einer Molekel im Verbande zu dieser Molekel gegen den Wert im aufgelösten Zustande die Abhängigkeit von den Molekelnzahlen. Die Gleichung würde lauten

$$(14_8)\quad \xi\left(n_1\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_1} + n_2\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_2} + \ldots + n_\varkappa\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_\varkappa}\right) + (1-\xi)\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} = 0\,.$$

Da $\xi$, wenn nicht 1, jedenfalls $<1$ ist, ließe sich dieser Gleichung auch durch die übliche Annahme über die Potentiale genügen, denn man hätte

$$\xi\left(n_1{}^2\frac{1-c_1}{c_1} + n_2{}^2\frac{1-c_2}{c_2} + \ldots + n_\varkappa{}^2\frac{1-c_\varkappa}{c_\varkappa}\right) = (1-\xi)\frac{1-c'}{c'}$$

als Bedingung dafür, daß die Dissoziation, unter Erhaltung von Gesamtdruck und Temperatur, sich stetig fortsetzt, wenn die Konzentration des gelösten Stoffes stetig Vermehrung erfährt. Und es wäre

$$(15)\qquad \xi = \frac{1-c'}{c'}\,\frac{1}{\dfrac{1-c'}{c'} + \sum_{i=1}^{i=\varkappa} n_i{}^2\dfrac{1-c_i}{c_i}}\,.$$

Vielleicht läßt sich diese Formel prüfen; man hätte die jedesmal hinzutretende Dissoziation bei Vermehrung des betreffenden Stoffes im Verhältnis zu dieser Vermehrung zu bestimmen. Für die $c$ kann man die mittleren Konzentrationen vor und nach der Vermehrung setzen.

Nehmen wir den Gegenfall, daß nicht der sich dissoziierende Stoff, sondern das Lösungsmittel um $dN_0$ vermehrt wird, so hat man in ganz derselben Rechnungsweise entsprechend $(14_1)$, weil bei der Dissoziation selbst das Lösungsmittel unverändert bleibt,

$$(16_1)\quad \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0}dN_0 + \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'}dN' + \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_1}dN_1 + \ldots + \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_\varkappa}dN_\varkappa = 0\,,$$

und da jetzt $dN_i = -n_i\,dN'$, ist

$$(16_2) \qquad \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0} dN_0 + \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} dN' - \sum_{i=1}^{i=n} n_i \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} dN' = 0 ,$$

d. h.

$$(16_3) \qquad \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0} dN_0 + dN' \frac{d \Delta \mathfrak{F}}{d N'} = 0 ,$$

als Beziehung zwischen $dN_0$ und $dN'$. Wären die thermodynamischen Potentiale vom Lösungsmittel unabhängig, so müßte entweder $dN' = 0$ sein oder $\alpha \Delta \mathfrak{F}/dN' = 0$. In der üblichen Darstellung der Potentiale ist das letztere nicht zulässig, und das erstere ist auch in sich klar. Sonst hat man mit

$$\frac{d\left((N') - N'\right)}{dN_0} = \eta$$

als Bezeichnung für den *Verdünnungsgradienten* der Dissoziation

$$(17) \qquad \eta = + \frac{\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0}}{\frac{d \Delta \mathfrak{F}}{d N'}} .$$

In der üblichen Darstellung der Potentiale würde hieraus folgen

$$(17') \qquad \eta = \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0} \frac{1}{\frac{1-c'}{c'} + \sum_{i=1}^{i=n} n_i \frac{1-c_i}{c_i}}$$

und

$$(18') \qquad \frac{\eta}{\xi} = \frac{\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0}}{\frac{\partial \mathfrak{F}'}{\partial N'}} .$$

Bei stark verdünnten Lösungen bringt also eine weitere Verdünnung nur noch eine sehr geringe Änderung der Dissoziation hervor, wie auch die Erfahrung lehrt. Und im Grenzfalle wird $\eta = 0$. Auch diese Formeln ließen sich prüfen. Übrigens sieht man, daß bei der üblichen Darstellung der Potentiale $\xi$ und $\eta$, wenn sie einmal positiv sind, stets positiv bleiben, eine Umkehrung der Dissoziation in Assoziation also nicht stattfinden kann, für $\eta$ jedoch, wenn nicht $\partial \Delta \mathfrak{F}/\partial N_0$ sein Zeichen ändert. Ob die Erfahrung dem immer entsprechen wird, scheint mir namentlich für $\xi$ nicht ausgemacht. Jedenfalls aber bieten diese Formeln neue Mittel, in das Wesen der Darstellung der thermodynamischen Potentiale weiter einzudringen. Da nach Planck die Potentiale wenigstens von $N_0$ abhängen, läge die obige Theorie im Sinne seiner Anschauung.

6. Lassen sich nun schon die obigen Darlegungen an die übliche Darstellung für die thermodynamischen Potentiale anschließen, so führen andere Erwägungen zu weiteren Kriterien, die vielleicht noch von größerem Interesse sind. Es seien zwei freie Lösungen von dissoziierbaren Stoffen gegeben. Es genügt, für die folgende Betrachtung in jeder Lösung nur einen dissoziierbaren Stoff anzunehmen; die Rechnungen sind sehr leicht beliebig zu verallgemeinern. Haben die Stoffe gemeinsame Ionen, so sollen deren Molekelnzahlen in den getrennten Lösungen durch $N_{11}, N_{21}, \ldots, N_{\varkappa 1}; N_{12}, N_{22}, \ldots, N_{\varkappa 2}$ bezeichnet werden. Die Molekelnzahlen der nicht gemeinsamen Ionen seien für die erste Lösung $N_{11}', N_{21}', \ldots, N_{\lambda 1}'$, für die zweite $N_{12}', N_{22}', \ldots, N_{\mu 2}'$. Ferner bezeichnen $N_{01}, N_{02}$; $N_1', N_2'$; $N_1, N_2$ die Molekelnzahlen der Lösungsmittel und die der nicht zersetzten Stoffteile, sowie die Gesamtmolekelnzahlen der beiden Lösungen. Für die Mischung aus den beiden Lösungen setzen wir alle entsprechenden Symbole in [], und in dieser soll noch $[N]$ die Gesamtzahl aller Molekeln bedeuten. Endlich nennen wir $(N_1')$, $(N_2')$ Ausgangswerte der Molekelnzahlen der sich dissoziierenden Stoffe in den Einzellösungen. Wir haben dann

$$(a_1)\quad \begin{cases} N_1 = N_{01} + N_1' + N_{11} + N_{21} + \ldots + N_{\varkappa 1} + N_{11}' + N_{21}' + \ldots + N_{\lambda 1}'; \\ N_2 = N_{02} + N_2' + N_{12} + N_{22} + \ldots + N_{\varkappa 2} + N_{12}' + N_{22}' + \ldots + N_{\mu 2}'; \end{cases}$$

$$(b_1)\quad \begin{cases} [N] = N_{01} + N_{02} + [N_1'] + [N_2'] + [N_{11}] + [N_{21}] + \ldots + [N_{\varkappa 1}] \\ + [N_{12}] + [N_{22}] + \ldots + [N_{\varkappa 2}] + [N_{11}'] + [N_{21}'] + \ldots + [N_{\lambda 1}'] \\ \qquad + [N_{12}'] + [N_{22}'] + \ldots + [N_{\mu 2}']. \end{cases}$$

Ferner ist

(c) $N_{i1} = ((N_1') - N_1')\, n_{i1}, \quad N_{i2} = ((N_2') - N_2')\, n_{i2};$

(d) $[N_{i1}] = ((N_1') - [N_1'])\, n_{i1}, \quad [N_{i2}] = ((N_2') - [N_2'])\, n_{i2};$

(e) $N_{i1}' = ((N_1') - N_1')\, n_{i1}', \quad N_{i2}' = ((N_{i2}') - N_2')\, n_{i2}';$

(f) $[N_{i1}'] = ((N_1') - [N_1'])\, n_{i1}', \quad [N_{i2}'] = ((N_2') - [N_2'])\, n_{i2}'.$

Aus den letzten beiden Systemen folgt dann noch

(g) $[N_{i1}] = N_{i1} + (N_1' - [N_1'])\, n_{i1}, \quad [N_{i1}'] = N_{i1}' + (N_1' - [N_1'])\, n_{i1}';$

(h) $[N_{i2}] = N_{i2} + (N_2' - [N_2'])\, n_{i2}, \quad [N_{i2}'] = N_{i2}' + (N_2' - [N_2'])\, n_{i2}'.$

Die $n$ bedeuten Anzahlen *gleicher*, aber getrennter (polymerisierte als einzelne gerechnet) Ionen, die sich aus *einer* Molekel abspalten. Nennt man die Summen der gemeinschaftlichen Ionen in der Mischung beider Lösungen $[N_{1g}]$, $[N_{2g}]$, ..., $[N_{ng}]$, so ist

$$(k)\quad \begin{cases} [N_{ig}] = [N_{i1}] + [N_{i2}] = N_{i1} + N_{i2} + (N_1' - [N_1'])\,n_{i1} \\ \quad + (N_2' - [N_2'])\,n_{i2} = ((N_1') - [N_1'])\,n_{i1} + ((N_2') - [N_2'])\,n_{i2}. \end{cases}$$

Bei der üblichen Darstellung der Potentiale hat man nun als Gleichgewichtsbedingungen für die einzelnen Lösungen und für die Mischung, wenn man mit $K$ die bekannte Druck-Temperaturfunktion bezeichnet, die vier Gleichungen

$$(19_1)\quad \begin{cases} \dfrac{N_{11}^{n_{11}} N_{21}^{n_{21}} \dots N_{n1}^{n_{n1}} N_{11}'^{n_{11}'} N_{21}'^{n_{21}'} \dots N_{\lambda 1}'^{n'\lambda_1}}{N_1'\, N_1^{n_{11}+n_{21}+\dots+n_{n1}+n_{11}'+n_{21}'+\dots+n'\lambda_1-1}} = K_1, \\ \dfrac{N_{12}^{n_{12}} N_{22}^{n_{22}} \dots N_{n2}^{n_{n2}} N_{12}'^{n_{12}'} N_{22}'^{n_{22}'} \dots N_{\mu 2}'^{n'\mu_2}}{N_2'\, N_2^{n_{12}+n_{22}+\dots+n_{n2}+n_{12}'+n_{22}'+\dots n'\mu_2-1}} = K_2; \\ \dfrac{[N_{1g}]^{n_{11}} [N_{2g}]^{n_{21}} \dots [N_{ng}]^{n_{n1}} [N_{11}']^{n_{11}'} [N_{21}']^{n_{21}'} \dots [N_{\lambda 1}']^{n'\lambda_1}}{[N_1'][N]^{n_{11}+n_{21}+\dots+n_{n1}+n_{11}'+n_{21}'+\dots+n'\lambda_1-1}} = [K_1], \\ \dfrac{[N_{1g}]^{n_{12}} [N_{2g}]^{n_{22}} \dots [N_{ng}]^{n_{n2}} [N_{12}']^{n_{12}'} [N_{22}']^{n_{22}'} \dots [N_{\mu 2}']^{n'\mu_2}}{[N_2'][N]^{n_{12}+n_{22}+\dots+n_{n2}+n_{12}'+n_{22}'+\dots+n'\mu_2-1}} = [K_2]. \end{cases}$$

Diese vier Gleichungen und die Gleichungen (a) bis (k) bestimmen alle $N$, wenn die Ausgangszustände der beiden Lösungen gegeben sind, also $N_{01}$, $N_{02}$; $(N_1')$, $(N_2')$. Diese Gleichungen können nämlich mit Hilfe der Gleichungen unter (a) bis (k) in solche für die Größen $N_1'$, $N_2'$, $[N_1']$, $[N_2']$ verwandelt werden. Denn versteht man unter $i$, $\alpha$ einmal 1, $\lambda$, dann 2, $\mu$, so wird

$$(19_2)\quad \begin{cases} \dfrac{\left(n_{1i}((N_i') - N_i')\right)^{n_{1i}} \dots \left(n_{ni}((N_i') - N_i')\right)^{n_{ni}} \left(n_{1i}'((N_i') - N_i')\right)^{n_{1i}'} \dots \left(n_{\alpha i}((N_i') - N_i')\right)^{n'_{\alpha i}}}{N_i'\, N_i^{n_{1i}+\dots+n_{ni}+n_{1i}'+\dots+n'_{\alpha i}-1}} = K_i, \\ \dfrac{\left(n_{11}((N_1') - [N_1']) + n_{12}((N_2') - [N_2'])\right)^{n_{1i}} \dots \left(n_{n1}((N_1') - [N_1'])\right.}{\left. + n_{n2}((N_2') - [N_2'])\right)^{n_{ni}} \left(n_{1i}'((N_i') - [N_i'])\right)^{n'_{\alpha i}} \dots \left(n'_{\alpha i}((N_i') - [N_i'])\right)^{n'_{\alpha i}}} = [K_i]. \\ [N_i'][N]^{n_{1i}+\dots+n_{ni}+n_{1i}'+\dots+n'_{\alpha i}-1} \end{cases}$$

Bei verdünnten Lösungen setzt man $N_1 = N_{01}$, $N_2 = N_{02}$, $[N] = N_{01} + N_{02}$. Sonst hängen freilich diese Größen noch von den zu bestimmenden ab, da man hat, wenn $(N_1)$, $(N_2)$ die Ausgangsmolekelnzahlen der Lösungen bedeuten,

$$(a_2)\quad N_i = (N_i) + ((N_i') - N_i')\,(n_{1i} + \ldots + n_{\varkappa i} + n_{1i}' + \ldots + n_{\varkappa i}' - 1) + N_{0i}.$$

$$(b_2)\quad \begin{aligned}[N] &= (N_1) + (N_2) + ((N_1') - [N_1'])\,(n_{11} + \ldots + n_{\varkappa 1} + n_{11}' + \ldots \\ &+ n_{\lambda 1}' - 1) + ((N_2') - [N_2'])\,(n_{12} + \ldots + n_{\varkappa 2} + n_{12}' + \ldots + n_{\mu 2}' - 1) + N_{01} + N_{02}.\end{aligned}$$

Wir nehmen erst zwei Stoffe, bei denen jeder Molekel von jedem Ion nur eines (polymerisiert oder einfach) zukommt, so daß also alle $n = 1$ sind. Die vier Gleichgewichtsgleichungen lauten dann

$$(19')\quad \begin{cases} \dfrac{((N_1') - N_1')^{\varkappa+\lambda}}{N_1'\,N_1^{\varkappa+\lambda-1}} = K_1, \quad \dfrac{((N_2') - N_2')^{\varkappa+\mu}}{N_2'\,N_2^{\varkappa+\mu-1}} = K_2; \\ \dfrac{((N_1') - [N_1'] + (N_2') - [N_2'])^{\varkappa}\,((N_1') - [N_1'])^{\lambda}}{[N_1']\,[N]^{\varkappa+\lambda-1}} = [K_1] \\ \dfrac{((N_1') - [N_1'] + (N_2') - [N_2'])^{\varkappa}\,((N_2') - [N_2'])^{\mu}}{[N_2']\,[N]^{\varkappa+\mu-1}} = [K_2]. \end{cases}$$

Die beiden Lösungen seien nun isohydrisch, d. h. es sei $[N_1'] = N_1'$, $[N_2'] = N_2'$; die obigen Gleichungen geben dann diese Größen selbst und außerdem zwei Bedingungen zwischen den Ausgangswerten. Eine davon ist sehr leicht abzuleiten. Aus den obigen Gleichungen folgt

$$(20)\quad \begin{cases} \left(\dfrac{(N_1') - N_1' + (N_2') - N_2'}{(N_1') - N_1'}\right)^{\varkappa} = \dfrac{[K_1]}{K_1}\left(\dfrac{[N]}{N_1'}\right)^{\varkappa+\lambda-1}, \\ \left(\dfrac{(N_1') - N_1' + (N_2') - N_2'}{(N_2') - N_2'}\right)^{\varkappa} = \dfrac{[K_2]}{K_2}\left(\dfrac{[N]}{N_2'}\right)^{\varkappa+\mu-1}, \end{cases}$$

also

$$(21_1)\quad 1 = \left(1 - \left(\frac{[K_1]}{K_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}}\left(\frac{[N]}{N_1'}\right)^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}}\right)\left(1 - \left(\frac{[K_2]}{K_2}\right)^{\frac{1}{\varkappa}}\left(\frac{[N]}{N_2'}\right)^{\frac{\varkappa+\mu-1}{\varkappa}}\right),$$

und nach einfacher Umformung

$$(21_2)\quad \left(\frac{K_1}{[K_1]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}}\left(\frac{N_1'}{[N]}\right)^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}} + \left(\frac{K_2}{[K_2]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}}\left(\frac{N_2'}{[N_2]}\right)^{\frac{\varkappa+\mu-1}{\varkappa}} = 1.$$

$N_1/[N]$, $N_2/[N]$ sind die Konzentrationen der Lösungen in ihrer Mischung, da man jetzt hat

$$N_1 = N_{01} + N_1' + (\varkappa + \lambda)\left((N_1') - N_1'\right),$$
$$N_2 = N_{02} + N_2' + (\varkappa + \mu)\left((N_2') - N_2'\right); \quad [N] = N_1 + N_2.$$

Nimmt man verdünnte Lösungen, so gibt die erste Bedingung eine Beziehung zwischen den Mengen Lösungsmittel, in denen die Stoffe aufzulösen sind, wenn sie isohydrisch werden sollen. Wenn die Stoffe gleichviel Ionenarten haben, daß $\lambda = \mu$ ist, so wird

$$(21') \quad (N_1 + N_2)^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}} = \left(\frac{K_1}{[K_1]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} N_1^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}} + \left(\frac{K_2}{[K_2]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} N_2^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}}.$$

Bei einfachen binären Lösungen, die bisher allein behandelt sind, wo $\varkappa = 1$, $\lambda = 1$ ist, wird hieraus

$$(21'') \qquad N_1\left(1 - \frac{K_1}{[K_1]}\right) + N_2\left(1 - \frac{K_2}{[K_2]}\right) = 0,$$

und diese Gleichung ist erfüllt, wenn man wie üblich $[K] = K$ ansetzt, d. h. die Druck-Temperaturfunktion der thermodynamischen Potentiale als von den Molekelnzahlen unabhängig annimmt. Da $N_1$, $N_2$ von je zwei Größen abhängen, und nur zwei Bedingungen bestehen, darf man wohl $N_1$, $N_2$ als voneinander unabhängig ansehen, und dann würde theoretisch der Ansatz $[K] = K$ sogar notwendig sein, wenn zwei einfache binäre Lösungen sollen isohydrisch gemacht werden können. Das böte einen Weg, diesen Ansatz durch Versuch zu prüfen. Ich weiß nicht, ob die bisherigen Versuche scharf genug gewesen sind, die Isohydrie als absolut vorhanden wirklich nachzuweisen, oder zu zeigen, von welcher Verdünnung ab sie als vorhanden behauptet werden darf, so daß dann auch jener Ansatz als zulässig anzusehen sein würde. Die Unabhängigkeit der Potentiale in den Druck-Temperaturgliedern von den Molekelnzahlen müßte sich auch auf die Molekelnzahlen der Lösungsmittel erstrecken, von denen Planck eine Abhängigkeit noch angenommen hat.

Sind die Lösungen nicht einfach binär, so kann die Bedingung mit dem Ansatz $[K] = K$ nicht ohne weiteres er-

füllt werden. Nehmen wir z. B. zwei Stoffe mit je drei Ionenarten, von denen nur eine Art beiden gemeinschaftlich ist, so daß $\varkappa = 1$, $\lambda = 2$ wird, so lautet die Bedingung

$$(21''') \qquad (N_1 + N_2)^2 = \frac{K_1}{[K_2]} N_1^2 + \frac{K_2}{[K_2]} N_2^2,$$

die sich nicht mit $[K] = K$ erfüllen läßt. Wären zwei Ionenarten gemeinschaftlich, also $\varkappa = 2$, $\lambda = 1$, so bekäme man

$$N_1 + N_2 = \sqrt{\frac{K_1}{[K_1]}} N_1 + \sqrt{\frac{K_2}{[K_2]}} N_2$$

und diese ist mit $[K] = K$ wieder erfüllbar. Kurz, es hängt alles von den besonderen Verhältnissen ab. Die Bedingung ist mit dem Ansatz $[K] = K$ immer erfüllbar, wenn *ein* Ion *nicht* gemeinschaftlich ist ($\lambda = 1$), und *nur* ein Ion, die Zahl der gemeinschaftlichen Ionen kann dann beliebig sein. Da übrigens, wenn die $[K]$ von den $K$ verschieden sein sollten, die Verschiedenheit bei verdünnten Lösungen doch nicht erheblich sein kann, wird Obiges bei solchen Lösungen allgemein gelten. Indessen ist nicht vorauszusagen, daß bei Isohydrie immer *beide* Lösungen verdünnt sein werden; es läßt sich wohl denken, daß zwar eine von ihnen verdünnt gewählt werden darf, die andere aber, um Isohydrie zu erzielen, nicht verdünnt sein kann und gegebenenfalls erst in der Mischung verdünnt wird. Die behandelte Bedingung führt ja darauf. Alsdann könnte Isohydrie bestehen, auch wenn mehr Ionen nicht gemeinschaftlich wären als nur eines. Die Erfahrung allein kann entscheiden.

Die weitere Rechnung führt noch zu folgenden Ergebnissen. Zunächst hat man aus den Gleichgewichtsgleichungen unter (19′)

$$(22) \qquad \begin{cases} \dfrac{((N_1') - [N_1'])^\lambda}{((N_2') - [N_2'])^\mu} = \dfrac{[K_1]}{[K_2]} \dfrac{[N_1']}{[N_2']} N^{\lambda - \mu}, \\ \dfrac{((N_1') - N_1')^{\varkappa + \lambda}}{((N_2') - N_2')^{\varkappa + \mu}} = \dfrac{K_1}{K_2} \dfrac{N_1'}{N_2'} \dfrac{N_1^{\varkappa + \lambda - 1}}{N_2^{\varkappa + \mu - 1}}, \end{cases}$$

woraus im Falle der Isohydrie folgt

$$(23) \qquad \frac{(N_1') - N_1'}{(N_2') - N_2'} = \left(\frac{K_1}{K_2} \frac{[K_2]}{[K_1]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \frac{N_1^{\frac{\varkappa + \lambda - 1}{\varkappa}}}{N_2^{\frac{\varkappa + \mu - 1}{\varkappa}}} N^{\mu - \lambda}.$$

$N_1/[N]$, $N_2/[N]$ sind die Konzentrationen der Lösungen in ihrer Mischung, da man jetzt hat

$$N_1 = N_{01} + N_1' + (\varkappa + \lambda)\left((N_1') - N_1'\right),$$
$$N_2 = N_{02} + N_2' + (\varkappa + \mu)\left((N_2') - N_2'\right); \quad [N] = N_1 + N_2.$$

Nimmt man verdünnte Lösungen, so gibt die erste Bedingung eine Beziehung zwischen den Mengen Lösungsmittel, in denen die Stoffe aufzulösen sind, wenn sie isohydrisch werden sollen. Wenn die Stoffe gleichviel Ionenarten haben, daß $\lambda = \mu$ ist, so wird

$$(21') \quad (N_1 + N_2)^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}} = \left(\frac{K_1}{[K_1]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} N_1^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}} + \left(\frac{K_2}{[K_2]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} N_2^{\frac{\varkappa+\lambda-1}{\varkappa}}.$$

Bei einfachen binären Lösungen, die bisher allein behandelt sind, wo $\varkappa = 1$, $\lambda = 1$ ist, wird hieraus

$$(21'') \qquad N_1\left(1 - \frac{K_1}{[K_1]}\right) + N_2\left(1 - \frac{K_2}{[K_2]}\right) = 0,$$

und diese Gleichung ist erfüllt, wenn man wie üblich $[K] = K$ ansetzt, d. h. die Druck-Temperaturfunktion der thermodynamischen Potentiale als von den Molekelnzahlen unabhängig annimmt. Da $N_1$, $N_2$ von je zwei Größen abhängen, und nur zwei Bedingungen bestehen, darf man wohl $N_1$, $N_2$ als voneinander unabhängig ansehen, und dann würde theoretisch der Ansatz $[K] = K$ sogar notwendig sein, wenn zwei einfache binäre Lösungen sollen isohydrisch gemacht werden können. Das böte einen Weg, diesen Ansatz durch Versuch zu prüfen. Ich weiß nicht, ob die bisherigen Versuche scharf genug gewesen sind, die Isohydrie als absolut vorhanden wirklich nachzuweisen, oder zu zeigen, von welcher Verdünnung ab sie als vorhanden behauptet werden darf, so daß dann auch jener Ansatz als zulässig anzusehen sein würde. Die Unabhängigkeit der Potentiale in den Druck-Temperaturgliedern von den Molekelnzahlen müßte sich auch auf die Molekelnzahlen der Lösungsmittel erstrecken, von denen Planck eine Abhängigkeit noch angenommen hat.

Sind die Lösungen nicht einfach binär, so kann die Bedingung mit dem Ansatz $[K] = K$ nicht ohne weiteres er-

füllt werden. Nehmen wir z. B. zwei Stoffe mit je drei Ionenarten, von denen nur eine Art beiden gemeinschaftlich ist, so daß $\varkappa = 1$, $\lambda = 2$ wird, so lautet die Bedingung

$$(21''') \qquad (N_1 + N_2)^2 = \frac{K_1}{[K_2]} N_1^2 + \frac{K_2}{[K_2]} N_2^2,$$

die sich nicht mit $[K] = K$ erfüllen läßt. Wären zwei Ionenarten gemeinschaftlich, also $\varkappa = 2$, $\lambda = 1$, so bekäme man

$$N_1 + N_2 = \sqrt{\frac{K_1}{[K_1]}} N_1 + \sqrt{\frac{K_2}{[K_2]}} N_2$$

und diese ist mit $[K] = K$ wieder erfüllbar. Kurz, es hängt alles von den besonderen Verhältnissen ab. Die Bedingung ist mit dem Ansatz $[K] = K$ immer erfüllbar, wenn *ein* Ion *nicht* gemeinschaftlich ist ($\lambda = 1$), und *nur* ein Ion, die Zahl der gemeinschaftlichen Ionen kann dann beliebig sein. Da übrigens, wenn die $[K]$ von den $K$ verschieden sein sollten, die Verschiedenheit bei verdünnten Lösungen doch nicht erheblich sein kann, wird Obiges bei solchen Lösungen allgemein gelten. Indessen ist nicht vorauszusagen, daß bei Isohydrie immer *beide* Lösungen verdünnt sein werden; es läßt sich wohl denken, daß zwar eine von ihnen verdünnt gewählt werden darf, die andere aber, um Isohydrie zu erzielen, nicht verdünnt sein kann und gegebenenfalls erst in der Mischung verdünnt wird. Die behandelte Bedingung führt ja darauf. Alsdann könnte Isohydrie bestehen, auch wenn mehr Ionen nicht gemeinschaftlich wären als nur eines. Die Erfahrung allein kann entscheiden.

Die weitere Rechnung führt noch zu folgenden Ergebnissen. Zunächst hat man aus den Gleichgewichtsgleichungen unter (19′)

$$(22) \qquad \begin{cases} \dfrac{((N_1') - [N_1'])^\lambda}{((N_2') - [N_2'])^\mu} = \dfrac{[K_1]}{[K_2]} \dfrac{[N_1']}{[N_2']} N^{\lambda - \mu}, \\ \dfrac{((N_1') - N_1')^{\varkappa + \lambda}}{((N_2') - N_2')^{\varkappa + \mu}} = \dfrac{K_1}{K_2} \dfrac{N_1'}{N_2'} \dfrac{N_1^{\varkappa + \lambda - 1}}{N_2^{\varkappa + \mu - 1}}, \end{cases}$$

woraus im Falle der Isohydrie folgt

$$(23) \qquad \frac{(N_1') - N_1'}{(N_2') - N_2'} = \left(\frac{K_1}{K_2} \frac{[K_2]}{[K_1]}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \frac{N_1^{\frac{\varkappa + \lambda - 1}{\varkappa}}}{N_2^{\frac{\varkappa + \mu - 1}{\varkappa}}} N^{\mu - \lambda}.$$

Bezeichnet man die rechts stehende Größe mit $L$, so hat man nunmehr zur Berechnung von $N_1'$ und $N_2'$ die Gleichungen

$$(24)\quad \begin{cases} N_1'\left(1-\frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\mu+1}\left((N_1')-N_1'\right)^{\mu-\lambda}N^{\lambda-\mu}\right)=(N_1')-L(N_2'), \\ N_2'\left(1-\frac{[K_2]}{[K_1]}L^{+\lambda-1}\left((N_2')-N_2'\right)^{-\mu+\lambda}N^{\mu-\lambda}\right)=(N_2')-\frac{1}{L}(N_1'). \end{cases}$$

Die Stoffe sollen gleichviel nicht gemeinschaftliche Ionen besitzen ($\lambda=\mu$), also gleichviel Ionen überhaupt, dann ist

$$(25)\quad \begin{cases} N_1' = \frac{(N_1')-L(N_2')}{1-\frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\lambda+1}}, \\ N_2' = \frac{L(N_1')-(N_1')}{1-\frac{[K_2]}{[K_1]}L^{+\lambda-1}}\frac{1}{L} = \frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\lambda}\frac{(N_1')-L(N_2')}{1-\frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\lambda+1}} \end{cases}$$

also

$$(26)\quad \frac{N_1'}{N_2'} = \frac{[K_2]}{[K_1]}L^{\lambda},$$

und hiernach weiter

$$(27)\quad \begin{cases} N_{11}=N_{21}=\ldots=N_{\nu 1}=N_{11}'=N_{21}'=\ldots=N_{\lambda 1}'=(N_1')-N_1' \\ \qquad = \frac{(N_2')-\frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\lambda}(N_1')}{1-\frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\lambda+1}}L. \\ N_{12}=N_{22}=\ldots=N_{\nu 2}=N_{12}'=N_{22}'=\ldots=N'_{12}=(N_2')-N_2' \\ \qquad = \frac{(N_2')-\frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\lambda}(N_1')}{1-\frac{[K_1]}{[K_2]}L^{-\lambda+1}}. \end{cases}$$

Macht man wieder den Ansatz $[K]=K$ und nimmt hiernach dem Obigen gemäß — damit Isohydrie stattfinden kann — $\lambda=1$, so wird $L=N_1/N_2$, und es werden alle Ionenkonzentrationen einander gleich, während die Konzentrationen der nicht zersetzten Teile im verkehrten Verhältnis der Potentiale stehen, ein Satz, den für einfache binäre Lösungen Arrhenius und Planck erwiesen haben, und der also allgemeiner gilt, sofern nur beide Stoffe gleichviel Ionen besitzen und ein und

nur ein Ion nicht gemeinschaftlich. Auch dieses Ergebnis wird leicht einer Prüfung zu unterziehen sein, um ein Kriterium für den Ansatz $[K] = K$ abzugeben. Macht man von diesem Ansatze noch nicht Gebrauch, so erhalten wir die zweite Bedingung, indem wir die Gleichungen (25), (27) mit einer der Gleichungen (19′), bei $[N'] = N'$, $\mu = \lambda$, verbinden. Nehmen wir sogleich die erste, so wird

$$(28)\quad \frac{\left(L(N_2') - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1}(N_1')\right)^{\varkappa+\lambda}}{\left(1 - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1}\right)^{\varkappa+\lambda-1}} = \left((N_1') - L(N_2')\right) K_1 N_1^{\varkappa+\lambda-1}$$

und wenn wieder $[K] = K$, $\lambda = 1$ gesetzt wird, so geht diese Bedingung über in

$$(28_1')\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{(K_2 N_1 (N_2') - K_1 N_2 (N_1'))^{\varkappa+1}}{(K_2 - K_1)^{\varkappa}} \\ \qquad = \left(N_2 (N_1') - N_1 (N_2')\right) K_1 K_2 (N_1 N_2)^{\varkappa}, \end{array} \right.$$

oder mit $(c_1')$, $(c_2')$ für die Ausgangskonzentrationen der Stoffe in den Lösungen und $c_{01}$, $c_{02}$ für die Konzentrationen der Lösungsmittel

$$(28_2')\quad \left(K_1 (c_1') c_{01} - K_2 (c_2') c_{02}\right)^{\varkappa+1} = K_1 K_2 \left((c_2') c_{02} - (c_1') c_{01}\right)(K_1 - K_2)^{\varkappa}.$$

Dieser Bedingung müssen also zweitens die Ausgangskonzentrationen genügen, wenn Isohydrie soll stattfinden können. Bei ungerader Zahl gemeinschaftlicher Ionenarten muß derjenige Stoff die größere Ausgangskonzentration haben, dessen Lösung das kleinere $K$ zukommt. Ist die Zahl gemeinschaftlicher Ionenarten gerade, so läßt sich die Bedingung immer erfüllen, wenn wieder dem größeren Potential die größere Ausgangskonzentration entspricht, sonst nur unter Umständen. $c_{01}$, $c_{02}$ sind in beiden Fällen als von Eins verschieden vorausgesetzt, was nicht zu vermeiden ist, wenn man sich auf die Ausgangskonzentrationen bezieht, umgerechnet auf die Molekelnzahlen *nach* erfolgter Dissoziation. Für einfache binäre Lösungen ist

$$(28_2'')\quad \left(K_1 (c_1') c_{01} - K_2 (c_2') c_{02}\right)^2 = K_1 K_2 \left((c_1') c_{01} - (c_2') c_{02}\right)(K_2 - K_1).$$

Diese Bedingung der Isohydrie muß also zu den bekannten Theorien für diesen Fall noch hinzukommen. Berücksichtigt man sie, so hat man für solche Lösungen

$$(29)\quad \left\{ \begin{array}{l} c_{11} = c_{11}' = c_{12} = c_{12}' = \dfrac{K_1(c_1')c_{01} - K_2(c_2')c_{02}}{K_1 - K_2} \\ \qquad\qquad = \sqrt{\dfrac{K_1 K_2}{K_1 - K_2}}\sqrt{(c_2')c_{02} - (c_1')c_{01}}\,, \end{array} \right.$$

während

$$(30)\qquad c_1' = \frac{(c_1')c_{01} - (c_2')c_{02}}{K_2 - K_1}K_2\,, \qquad c_2' = \frac{(c_2')c_{02} - (c_1')c_{01}}{K_1 - K_2}K_1$$

wird. Daß eine Bedingung wie ($28_2''$) vorhanden sein muß, sieht man auch aus einer Bemerkung von Planck, wo angegeben ist, in welcher Weise isohydrische Lösungen mittels fortschreitender Verdünnung herzustellen sind, wodurch eben das Verhältnis der $(c_i')$ zueinander bestimmt wird. Eigenartig ist, daß dieses Verhältnis nicht durch das Verhältnis der $K$ allein gegeben ist, sondern durch das Produkt dieser $K$, so daß die Möglichkeit ihrer Herstellung unmittelbar nach unserer Bedingung von der Kenntnis *beider* Potentiale abhängt.

Isohydrie ohne gemeinschaftliche Ionen kann nur stattfinden, wenn die $[K]$ von den $K$ hinreichend verschieden sind. Beispielsweise könnte man eine sehr verdünnte Lösung 1 nehmen und eine stark konzentrierte 2. Es ist dann $[K_1]$ nahe $K_1$, ebenso $N_1$ nahe $N$, während $[K_2]$ und $N_2$ von $K_2$ und $N$ erheblich verschieden sein werden, und es kann $N_2K_2 = N[K_2]$ werden, während $N_1K_1$ verschieden von $N[K_1]$ ist, was die Gleichgewichtsgleichungen in diesem Falle verlangen würden. Ohne Isohydrie bietet die Aufgabe kein besonderes Interesse.

7. Eine weitere Möglichkeit, die Ansätze für die Potentiale zu prüfen, würde die Vergleichung der Dissoziation von Stoffen in Mischungen bei Löslichkeitsbeeinflussungen mit der in einfachen Lösungen bieten, ein experimentell viel bearbeitetes, aber theoretisch noch recht undurchsichtiges Gebiet. Nernst und Noyes haben bekanntlich einfache, auf mehreren Annahmen beruhende Theorien aufgestellt. Ich selbst habe in meiner Thermodynamik eine allgemeine Theorie gegeben und sie auch den Nernst-Noyesschen Annahmen angepaßt. Vielleicht liegt aber der Mangel in der genügenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung zum Teil auch in der Nichtberücksichtigung dessen, daß die thermodynamischen

Druck-Temperaturpotentialteile doch in Mischungen anders ausfallen können als in einfachen Lösungen. Da ich meine Theorie nicht vollständig zu Ende geführt habe, will ich das hier nachholen, indem ich da anknüpfe, wo ich sie unterbrochen habe. Es handelt sich um wenig Nachzutragendes.

Die Mischung bestehe also wieder aus zwei Lösungen zweier Stoffe, die keine gemeinschaftlichen Ionen haben. Die Stoffe sollen nur binär zerfallen. Zwischen den beiden Ionenpaaren sollen zwei Verbindungen über Kreuz entstehen können. Im freien Zustande der Mischung gelten dann als Gleichgewichtsgleichungen

$$(31)\quad \begin{cases} [c_{11}']^{n_{11}'}[c_{21}']^{n_{21}'} = [c_1'][K_1], & [c_{12}']^{n_{12}'}[c_{22}']^{n_{22}'} = c_2'[K_2]; \\ [c_{11}']^{n_{11}'}[c_{12}']^{n_{12}'} = [c_3'][K_3], & [c_{21}']^{n_{21}}]c_{22}']^{n_{22}'} = [c_4'][K_4]. \end{cases}$$

Zugleich ist

$$(32)\quad \begin{cases} n_{21}'([c_{11}'] + n_{31}'[c_3']) = n_{11}'([c_{21}'] + n_{41}'[c_4']), \\ n_{22}'([c_{12}'] + n_{32}'[c_3']) = n_{12}'([c_{22}'] + n_{42}'[c_4']). \end{cases}$$

Die Indizes 3 und 4 kennzeichnen die beiden neuen Verbindungen, und es enthält eine Molekel der ersten neuen Verbindung $n_{31}'$ Ionen erster Art des Stoffes 1 und $n_{32}'$ Ionen erster Art des Stoffes 2, während die entsprechenden Zahlen für eine Molekel der zweiten neuen Verbindung sind $n_{41}'$ und $n_{42}'$. Zu diesen sechs Gleichungen kommt noch die allgemeine bekannte Gleichung aller Konzentrationen überhaupt. Wären nun die $[K] = K$, so müssen schon die beiden ersten der obigen Gleichungen in Verbindung mit den entsprechenden Gleichungen der einzelnen Lösungen geben

$$(33)\quad \begin{cases} [c_{11}']^{n_{11}'}[c_{21}']^{n_{21}'}c_1' = c_{11}'^{n_{11}'}c_{21}'^{n_{21}'}[c_1'], \\ [c_{12}']^{n_{12}'}[c_{22}']^{n_{22}'}c_2' = c_{12}'^{n_{12}'}c_{22}'^{n_{22}'}[c_2']. \end{cases}$$

Beziehungen, die sich wohl prüfen ließen, und zwar eine um so schärfere Prüfung ermöglichten, je stärker die neuen beiden Verbindungen hervortreten, weil [nach (32)] die Größen $[c_{11}']$ usf. um so verschiedener sind von den $c_{11}'$ usf. und von den $c_{11}'$, je größer $[c_3']$ usf. ausfällt.

Nun seien ferner beide Stoffe in ihren Lösungsmitteln schwer löslich, und die Mischung möge mit beiden osmotisch

in Berührung stehen. Wir führen vom Stoff 1 die Menge $\delta(N_1')$, vom Stoff 2 die Menge $\delta(N_2')$ zu. Von den berührenden Stoffen sollen dann zur Herstellung des Lösungsgleichgewichtes, falls die Stoffe ihre Löslichkeit gegenseitig stören, die Mengen $\delta'(N_2')$, $\delta'(N_1')$ in die Mischung osmotisch eintreten. Setzen wir

$$(34) \qquad \frac{\delta(N_1')}{\delta'(N_2')} = \lambda, \qquad \frac{\delta(N_2')}{\delta'(N_1')} = \mu,$$

so kommen zu den obigen sechs Gleichungen noch zwei hinzu:

$$(35) \qquad [c_1']^{\lambda}[c_2'] = \frac{1}{[M_1]}, \qquad [c_2']^{\mu}[c_1'] = \frac{1}{[M_2]},$$

und darin ist

$$(36) \quad \begin{cases} \log \frac{1}{[M_1]} = \frac{1}{R}\left(\lambda[\varphi_1'] + [\varphi_2'] + \frac{\lambda}{\vartheta}(\mathfrak{F}_2)\right), \\ \log \frac{1}{[M_2]} = \frac{1}{R}\left(\mu[\varphi_2'] + [\varphi_1'] + \frac{\mu}{\vartheta}(\mathfrak{F}_1)\right) \end{cases}$$

und haben die $\varphi$ die bekannte Bedeutung, während die $(\mathfrak{F}_1)$, $(\mathfrak{F}_2)$ die Potentiale der Außenstoffe feststellen. Besteht osmotische Verbindung nur mit einem Stoffe, so fällt eine der Gleichungen (35) und (36) fort. Jedenfalls erhalten nunmehr die Konzentrationen andere Werte als früher. Allein von den Dissoziationsverhältnissen als solchen hat man angenommen, daß sie an sich für jeden Stoff die gleichen sein sollten wie in der freien einfachen Lösung. Die Erfahrung hat das, wie bemerkt, nicht gerechtfertigt, und man hat gemeint, daß doch der Vorgang der neuen Bindungen den der Dissoziation der Stoffe beeinflusse. Das ist sehr wahrscheinlich, wie ja wohl die Stoffe überhaupt ihre Dissoziationen nicht unbeeinflußt lassen werden. Die Theorie wäre leicht nach dieser Richtung zu vervollständigen, was aber nicht zu meiner gegenwärtigen Aufgabe gehört. Indessen mögen doch theoretisch manche Unstimmigkeiten sich ausgleichen, wenn man die $[K]$ von den $K$ verschieden ansetzt, nicht annimmt, daß die Druck-Temperaturteile der Potentiale von den Molekelnzahlen unabhängig sind. Und so böten osmotische wie freie Mischungen die Möglichkeit einer Prüfung nach dieser Richtung, da die Beziehungen (31) auch bestehen sollen, wenn $[K] = K$ ist. Bekanntlich hat Nernst[1]) eine sehr einfache Theorie der Löslichkeitsbeeinflussungen angegeben. Läßt man die An-

nahmen, die dabei gemacht sind, auch für die vorstehende allgemeine Theorie gelten, so führen sie zu Überbestimmungen, so daß die Nernstschen und die an sie sich anschließenden Noyesschen Formeln nicht überall Anwendung finden könnten. Denn wie ich an anderer Stelle[2]) nachgewiesen habe, zieht die Einführung der Nernstschen Annahmen in die allgemeine Theorie zunächst die Bedingung nach sich

$$(37) \qquad \frac{n_{11}'}{n_{21}'}\frac{n_{22}'}{n_{12}'} = \frac{n_{31}'}{n_{41}'}\frac{n_{42}'}{n_{32}'},$$

und gerade diese Bedingung darf nicht erfüllt sein, wenn die Gleichungen (31) unabhängig voneinander sollen bestehen können. Gilt die Bedingung gleichwohl, wie z. B. bei einfachen binären Stoffen und Verbindungen, oder wenn Stoffe und Verbindungen alle nach dem gleichen Muster gebaut sind usf., so müssen also die genannten Gleichungen Beziehungen zueinander haben, und sie betreffen die Stoffe und die neuen Verbindungen. Ihr Ausdruck findet sich in den Formeln

$$(38_1) \quad \log\frac{([K_1][c_1'])^{n_{21}'}}{([K_2][c_2'])^{n_{11}'}} \Big/ \log\frac{([K_3][c_3'])^{n_{41}'}}{([K_4][c_4'])^{n_{32}'}} = -\frac{n_{11}'}{n_{12}'}\frac{n_{41}'}{n_{43}'} = -\frac{n_{31}'}{n_{33}'}\frac{n_{21}'}{n_{23}'},$$

oder

$$(38_2) \quad \log\frac{([K_1][c_1'])^{n_{41}'}}{([K_4][c_4'])^{n_{21}'}} \Big/ \log\frac{([K_3][c_3'])^{n_{32}'}}{([K_2][c_2'])^{n_{12}'}} = -\frac{n_{21}'}{n_{22}'}\frac{n_{42}'}{n_{23}'} = -\frac{n_{41}'}{n_{31}'}\frac{n_{11}'}{n_{13}'}.$$

deren Eigenheit als Überbestimmung noch schärfer hervortritt, wenn man ihnen mit Hilfe der Gleichgewichtsgleichungen die Form gibt

$$(39_1) \quad \log\frac{[c_{11}']^{n_{21}'n_{31}'}}{[c_{13}']^{n_{23}'n_{11}'}} \Big/ \log\frac{[c_{21}']^{n_{41}'n_{32}'}}{[c_{13}']^{n_{33}'n_{42}'}} = +\frac{n_{11}'}{n_{13}'}\frac{n_{41}'}{n_{43}'} = +\frac{n_{21}'}{n_{23}'}\frac{n_{31}'}{n_{33}'},$$

oder

$$(39_2) \quad \log\frac{[c_{11}']^{n_{31}'n_{41}'}}{[c_{22}']^{n_{21}'n_{42}'}} \Big/ \log\frac{[c_{11}']^{n_{13}'n_{23}'}}{[c_{22}']^{n_{33}'n_{43}'}} = +\frac{n_{21}'}{n_{23}'}\frac{n_{42}'}{n_{31}'} = +\frac{n_{41}'}{n_{31}'}\frac{n_{11}'}{n_{13}'}.$$

---

1) W. Nernst, Theoretische Chemie. 3. p. 535; dort auch Literatur.

2) M. B. Weinstein, Thermodynamik. 3. p. 131 ff.

Bei einfachen binären Lösungen geben die Formen (38) die Beziehung

$$[K_1][K_2][c_1'][c_2'] = [K_3][K_4][c_3'][c_4'] \,, \tag{38'}$$

und zwar für freie wie für osmotische Lösungen. Darf man nun, wie übrigens auch in der Theorie von Nernst geschieht, $[K] = K$ setzen, so sollte man auch haben

$$K_1 K_2 [c_1'][c_2'] = K_3 K_4 [c_3'][c_4'] \,, \tag{38''}$$

und das wäre abermals eine prüfbare Gleichung für den üblichen Ansatz über die thermodynamischen Funktionen. Bei solchen binären Lösungen wäre die Prüfung sogar unabhängig von den Annahmen der Nernstschen Theorie, da die Beziehung (38') bei ihnen unmittelbar aus den allgemeinen Gleichgewichtsgleichungen sich ergibt.

(Eingegangen 10. Januar 1918.)

## 2. *Über den Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgleichung von Gasen bei kleinen Drucken;* von *Max Jakob.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

1. *Ziel der Untersuchung.* — Aus der von R. Plank[1]) angegebenen partiellen Differentialgleichung

$$(1) \qquad \frac{10^4\,T^2}{427}\left(\partial\frac{v}{T}\right)_p' = (c_p)_0\left(\frac{\partial\,\Delta}{\partial\,p}\right)_T.$$

läßt sich die Zustandsgleichung eines Gases ableiten, wenn außer seiner spezifischen Wärme $(c_p)_0$ für $p = 0$ der integrale Thomson-Joule-Effekt $\Delta$ für Drosselung auf unendlich kleinen Druck als Funktion des Anfangsdruckes $p$ (kg/cm²) und der Anfangstemperatur $T$ und ferner *eine* Isotherme der Zustandsgrößen zur Bestimmung der bei Integration nach $T$ auftretenden willkürlichen Integrationsfunktion gegeben ist. Wie an anderer Stelle[2]) gezeigt wurde, erhält man aus den Drosselversuchen von Bradley u. Hale[3]) und von Noell[4]) für Luft die empirische Gleichung

$$(2) \qquad \left(\frac{\partial\,\Delta}{\partial\,p}\right)_T = A\,p^3 + B\,p^2 + C\,p + D,$$

worin $A$, $B$, $C$, $D$ einfache rationale Funktionen von $T$ sind. Aus (1), (2) und einer Isotherme nach Amagat[5]) und Holborn u. Schultze[6]) folgt dann die Zustandsgleichung

$$(3) \qquad v = \frac{R\,T}{10^4\,p} + A'\,p^3 + B'\,p^2 + C'\,p + D' + E'\,T.$$

1) R. Plank, Physik. Zeitschr. **17**. p. 521. 1916.

2) M. Jakob, Forschungsarb. auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens. Heft 202. p. 19. 1917.

3) W. P. Bradley u. C. F. Hale, Phys. Rev. **29**. p. 258. 1909.

4) F. Noell, Forschungsarb. auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens. Heft 184. p. 1. 1916.

5) E. H. Amagat, Ann. de chim. et de phys. (6) **29**. p. 68. 1893.

6) L. Holborn u. H. Schultze, Ann. d. Phys. (4) **47**. p. 1089. 1915.

$R$ ist die Gaskonstante[1]), $A'$, $B'$, $C'$, $D'$ sind bis auf die Konstanten die gleichen Funktionen von $T$, wie $A$, $B$, $C$, $D$, aus denen sie hervorgehen, $E'$ ist eine aus der Isotherme bestimmte rationale ganze Funktion von $p$. Die Zustandsgleichung (3) ist mit den vom Verfasser angegebenen Konstanten[2]) bis zu hohen Drucken brauchbar, bei $-140°$ C. nämlich bis etwa 30, bei $-80°$ bis 200, bei $0°$ bis 700, bei $200°$ bis 1000 Atm. Die Verhältnisse bei sehr niedrigem Druck sind bei ihrer Aufstellung insofern berücksichtigt worden, als für $p = 0$ erstens der Gleichung (3) die Bedingung $10^4 p v = RT$ auferlegt und zweitens in Gleichung (2) $D$ gleich dem differentialen Thomson-Joule-Effekt $\alpha$ eingeführt wurde. Für diesen ergab sich durch Extrapolation von Noells Isothermen auf $p = 0$ und Berücksichtigung der Inversionspunkte nach Schames[3]) die Beziehung:

$$(4) \quad \alpha = D = \frac{92870000}{T^4} - \frac{3972000}{T^3} + \frac{43000}{T^2} - \frac{17{,}42}{T} - 0{,}06379;$$

ein positiver Wert $\alpha$ bedeutet dabei den Temperaturabfall für eine Druckabnahme um 1 kg/cm².

Da die Funktion $E'$, wie sich bei ihrer Berechnung herausstellte, den gemeinsamen Faktor $p$ enthält, folgt aus den Gleichungen (1), (3) und (4) für $p = 0$

$$(5) \quad \frac{\partial (p v)}{\partial p} = D' = -\frac{191310}{T^4} + \frac{10229}{T^3} - \frac{147{,}62}{T^2} + \frac{0{,}08978}{T} + 0{,}00065708.$$

Dabei ist $v$ in cbm/kg ausgedrückt.

Im folgenden soll die Voraussetzung, nämlich die Gleichung (4), an der Folgerung, nämlich der Gleichung (5), auf ihre Richtigkeit geprüft werden, indem die letztere mit den bekannten Erfahrungswerten verglichen wird. Dieser Vergleich gibt ein scharfes Kriterium dafür, ob die Zustandsgleichung (3) auch für sehr kleine Drucke gültig ist und in welchen Temperaturgrenzen. Es wird sich zeigen, daß Gleichung (5) nach Einführung reduzierter Zustandsgrößen ohne weiteres auch für andere Gase als Luft gilt. Ebenso wird

1) In der vorliegenden Arbeit bedeutet $R$ die individuelle Gaskonstante in $m$/Grad.

2) M. Jakob, l. c.

3) L. Schames, Physik. Zeitschr. 18. p. 30. 1917.

Gleichung (4) in einer reduzierten Form die Berechnung des Thomson-Joule-Effektes für andere Gase ermöglichen.

2. *Über die Unzulässigkeit der Identifizierung eines idealen und eines wirklichen unendlich verdünnten Gases.* — Nach Gleichung (4) ist der Thomson-Joule-Effekt unendlich verdünnter Luft nicht gleich Null, sondern im allgemeinen von endlicher Größe. Obwohl es, besonders nach den gründlichen Untersuchungen von Berthelot[1]), erlaubt wäre, diese merkwürdige Tatsache als bekannt und erwiesen vorauszusetzen, soll doch im folgenden zunächst auf ihren Sinn und ihre Bedeutung hingewiesen werden.

Da ein *wirkliches* Gas sich in einigen besonders wichtigen Beziehungen mit abnehmendem Druck immer mehr dem Verhalten eines *idealen* Gases nähert, hat man vielfach ein unendlich verdünntes Gas mit einem idealen Gas durchaus identifiziert. Das führt zu Widersprüchen mit der Erfahrung, wie leicht zu zeigen ist:

Ein *ideales* Gas ist durch die Zustandsgleichung

$$10^4\, p\, v = R\, T \tag{6}$$

definiert. Sein Thomson-Joule-Effekt ist bei jedem beliebigen Drucke gleich Null. Dies folgt z. B., wenn man die Gleichung (6) kombiniert mit der streng gültigen thermo-dynamischen Gleichung des Thomson-Joule-Effektes

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{0{,}0427 \cdot c_p}, \tag{7}$$

in welcher $\Delta T$ die Temperaturabnahme bei adiabatischer Drosselung um den geringfügigen Betrag $\Delta p$ bedeutet. Auch bei unendlich kleinem Druck wird nach dieser Gleichung für ein ideales Gas $\alpha = 0$; dabei ist nämlich zwar

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = \infty - \infty,$$

aber die beiden Werte $\infty$ sind identisch gleich.

Wäre ein *wirkliches*, unendlich verdünntes Gas mit einem *idealen* Gas identifizierbar, so müßte nicht nur die Gleichung (6) erfüllt, sondern auch nach Gleichung (7) $\alpha = 0$ sein. Dem

1) D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz, Trav. et mém. du bur. internat. des poids et mesures Paris. 13. 1907.

widerspricht der Verlauf der Isothermen wirklicher Gase, und zwar sowohl der Verlauf der Isothermen $(p\,v)_T = F(p)$ als auch den von Isothermen $(\alpha)_T = f(p)$. Die ersteren müßten, wenn die Werte $(pv)$ als Ordinaten aufgetragen sind, gemäß Gleichung (6) bei $p = 0$ horizontale Tangenten haben. Ein Blick auf die Isothermen nach Amagat[1]), Witkowski[2]), Koch[3]) und Holborn u. Schultze[4]) zeigt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist. Ebensowenig führen die Isothermen $(\alpha)_T = f(p)$ nach Noell[5]) zu dem Werte $\alpha = 0$ für $p = 0$; der Thomson-Joule-Effekt nimmt vielmehr mit abnehmendem Drucke bei allen Temperaturen zwischen $-55^0$ und $+250^0$ C. von 150 bis 25 Atm. und, wie der Anschluß an die von Joule u. Thomson[6]) gemessenen Werte zwischen $4^0$ und $100^0$ und an Vogels Versuchswert[7]) bei $10^0$ zeigt, bis hinab zu einigen Atmosphären fast genau linear zu.

Nur dadurch, daß man die Kurven in nächster Nähe von $p = 0$ scharf und gewaltsam abbiegen ließe, könnte man aus den Isothermen des Thomson-Joule-Effektes den Wert $\alpha = 0$, aus denen der Zustandsgrößen die Gültigkeit der Gleichung $10^4\,p\,v = RT$ für unendliche Verdünnung des Gases herauslesen.

Hierzu besteht aber keinerlei Veranlassung. Man muß sich nur vor der Fiktion hüten, als ob ein wirkliches, unendlich verdünntes Gas *identisch* mit einem idealen Gase wäre. Es ist vielmehr — nach Berthelots[8]) Formulierung — „der vollkommene Gaszustand der *Grenzzustand*, dem alle Gase bei allen Temperaturen zustreben, wenn man ihren Druck genügend verkleinert". Die *Zustandsgleichung (6) eines idealen Gases* hat also keine andere Bedeutung als die einer *Grenzbedingung der Zustandsgleichung eines wirklichen Gases für unendliche Verdünnung.*

---

1) l. c.
2) A. W. Witkowski, Phil. Mag. 41. p. 288. 1896.
3) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 27. p. 311. 1908.
4). l. c.
5) l. c.
6) J. P. Joule u. W. Thomson, Phil. Trans. 144. p. 321. 1854; 152. p. 579. 1862.
7) E. Vogel, Forschungsarb. auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens. Heft 108 u. 109. p. 1. 1911.
8) l. c. p. 3.

3. *Allgemeine Form der Zustandsgleichung eines wirklichen Gases.* — Die Zustandsgleichung eines wirklichen Gases kann man jedenfalls schreiben in der Form

$$10^4 . p v = RT + p \Phi (p, T) . \tag{8}$$

Dabei unterliegt die Funktion $\Phi$ nur der Beschränkung, daß sie für $p = 0$ nicht unendlich werden darf; sie ist aus Erfahrungswerten zu bestimmen. Gleichung (8) entspricht sämtlichen Grundvorstellungen der Thermodynamik für unendlich verdünnte Gase und führt auch zu endlichen Werten des Thomson-Joule-Effektes für $p = 0$, wie die Extrapolation der Versuchsisothermen.

Für $p = 0$ folgt zunächst aus Gleichung (8) $10^4 p v = RT$, ferner [1])

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \infty \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0,$$

endlich der Ausdehnungskoeffizient

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}$$

und der Spannungskoeffizient

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} .$$

Alles wie bei einem idealen Gase.

Dagegen haben die Isothermen im $(p, pv)$-Diagramm bei $p = 0$ nicht die Neigung 0 zur $p$-Achse, wie die Isothermen eines idealen Gases, sondern den Neigungswinkel $\operatorname{arc\,tg} \Phi$, also eine im allgemeinen endliche — positive oder negative — Neigung, wie die Isothermen der Erfahrung, und nur in dem Spezialfall [2]) $\Phi = 0$ die Neigung 0.

Endlich folgt aus Gleichung (7) und (8) der Thomson-Joule-Effekt

$$\alpha = \frac{T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi}{0{,}0427 \cdot c_p} .$$

---

1) Die nun folgenden Werte erhält man am einfachsten, wenn man die Funktion $\Phi$ der Gleichung (8) entwickelt denkt in die Reihe

$$\Phi = K + L p + M p^2 + \ldots ,$$

wobei $K$, $L$, $M$ ... Funktionen von $T$ sind.

2) Dieser Fall tritt bei dem Zustande eines Gases ein, der durch den sogenannten „Boyle-Punkt" gekennzeichnet wird.

Dieser wird also für unendlich kleinen Druck im allgemeinen ebenfalls endlich, und zwar positiv oder negativ, wie es der Erfahrung entspricht, und nur in dem Spezialfalle[1])

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\Phi}{T}$$

oder $\Phi = T\,\varphi(p)$ gleich Null.

4. *Zustandsgleichungen und Thomson-Joule-Effekt nach van der Waals und Berthelot.* — Der durch Gleichung (8) geforderten Form genügt z. B. die van der Waalssche Zustandsgleichung

$$\left(10^4 p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{9}$$

Diese läßt sich nämlich umformen in

$$10^4 p v = RT + \left(10^4 p b - \frac{a}{v} + \frac{a b}{v^2}\right) \tag{10}$$

und, da man bei kleinem Druck ohne merklichen Fehler in den beiden letzten Gliedern der Gleichung (10) statt $v$ auch

$$\frac{RT}{10^4 p}$$

setzen kann, in

$$10^4 p v = RT + 10^4 p \left(b - \frac{a}{RT} + \frac{10^4 a b p}{R^2 T^2}\right). \tag{11}$$

Die Verbindung von Gleichung (11) mit Gleichung (7) ergibt

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b - \frac{3 \cdot 10^4 a b p}{R^2 T^2}}{0{,}0427 \cdot c_p} \tag{12}$$

und für $p = 0$ die Formel[2])

$$\alpha = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{0{,}0427 \cdot (c_p)_0}. \tag{13}$$

Aus Gleichung (12), die zuerst von Vogel[3]) behandelt worden

---

1) Der betreffende Zustand eines Gases entspricht einem zu $p = 0$ gehörigen Punkte der Inversionskurve des differentialen Thomson-Joule-Effektes.

2) D. Berthelot (l. c.) leitet ebenfalls Gleichung (13) ab, setzt aber sofort in Gleichung (11) das letzte Glied = 0, so daß Gleichung (12) ausfällt.

3) l. c.

ist, geht hervor, daß auch in der Nähe von $p = 0$ der Thomson-Joule-Effekt mit abnehmendem Drucke zunimmt, wie wir aus Noells Versuchen bereits gefolgert haben. Gleichung (13) ist die bekannte Formel des Thomson-Joule-Effektes für unendlich kleinen Druck nach van der Waals.[1]) Der endliche, positive oder negative Wert des Thomson-Joule-Effektes ergibt sich hiernach aus der gegensätzlichen Wirkung der „Kohäsionskraft" $a/v^2$ und des „Grenzvolumens" $b$, und zwar kann ein Anteil $a/RT$ im Zähler der Gleichung (13) auf eine vom Gase zu leistende innere Arbeit, der übrige Betrag

$$\frac{a}{RT} - b$$

aber auf äußere Arbeit zurückgeführt werden.[2])

Da die van der Waalssche Gleichung (9) bei geringem Drucke die Abweichungen der wirklichen Gase vom Mariotteschen Gesetze nicht ganz genau wiedergibt, hat Berthelot sie ersetzt durch die Gleichung:

$$\left(10^4 p + \frac{a}{T v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{14}$$

Aus ihr folgt analog wie Gleichung (12) aus Gleichung (9)

$$\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{3a}{RT^3} - b - \frac{4 \cdot 10^4 a b p}{R^2 T^3}}{0{,}0427 \cdot c_p} \tag{15}$$

und für $p = 0$

$$\alpha = \frac{\frac{3a}{RT^3} - b}{0{,}0427 \cdot (c_p)_0}. \tag{16}$$

5. *Der Thomson-Joule-Effekt unendlich verdünnter Luft nach der Theorie und nach der Erfahrung.* — In der Fig. 1 ist der Verlauf des Thomson-Joule-Effektes der Luft bei unendlich kleinem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur

1) J. D. van der Waals hat bereits in seinem Buche: „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes" I. p. 122. 1899 die Formel (13) mitgeteilt, sie jedoch auch bei $p > 0$ für richtig gehalten. Vgl. auch J. P. Kuenen, „Die Zustandsgleichung". F. Vieweg, Braunschweig 1907. p. 110.

2) Vgl. z. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. F. Vieweg, Braunschweig 1905. 3. Bd. p. 551 oder D. Berthelot (l. c.) p. 21.

dargestellt. Kurve 1 entspricht der Gleichung (13) nach van der Waals[1]), Kurve 2 der Gleichung (16) nach Berthe-

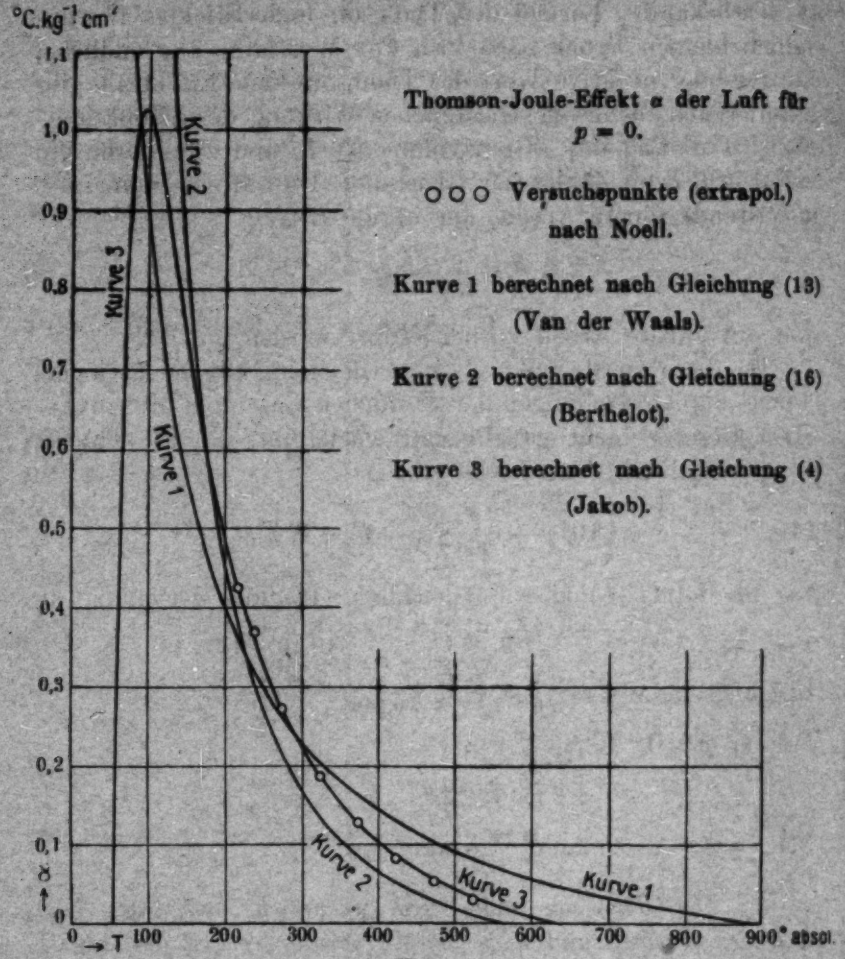



Fig. 1.

1) $a$ und $b$ in Gleichung (13) sind nach den Beziehungen

$$a = \frac{27}{64}\,\frac{R^2\,T_k^2}{10^4 \cdot p_k} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{8}\,\frac{R \cdot T_k}{10^4\,p_k}$$

berechnet mit $R = 29{,}26$, $p_k = 40{,}6$ kg/cm², $T_k = 132{,}5$. $(c_p)_0$ wurde durch Abzug von 1—2 Prom. aus der spezifischen Wärme bei Atmosphärendruck $(c_p)_1$ gewonnen, diese nach den Versuchswerten von K. Scheel u. W. Heuse (Ann. d. Phys. 40. p. 473. 1913) durch Interpolation bestimmt. Indem $(c_p)_0$ in

lot.[1]) Ferner sind die nach Noells Isothermen für Luft extrapolierten[2]) Werte, durch Kreise bezeichnet, eingetragen. Die Versuchspunkte liegen teils zwischen beiden Kurven (für $T > 300$), teils höher als diese (für $T < 300$). Sie wurden verbunden durch die Kurve 8, welche unserer Gleichung (4) entspricht. Diese Gleichung ergibt ferner bei $T = 52$ und $T = 636$ den Wert[3]) $\alpha = 0$ in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Punkten der differentialen Inversionskurve nach Schames[4]) und für $T < 52$ und $T > 636$ negative endliche Werte für $\alpha$.

6. *Abweichung eines wirklichen unendlich verdünnten Gases vom Mariotteschen Gesetze.* — Die Abweichung eines unendlich verdünnten Gases vom Mariotteschen Gesetze ist ein geeignetes Kriterium für die Brauchbarkeit einer Zustandsgleichung; diese Abweichung ist durch den Wert

$$\left(\frac{\partial (p\,v)}{\partial p}\right)_T$$

bestimmt, welcher bei einem idealen Gase gleich Null wäre.

---

$$\frac{k\text{-cal}}{\text{kg} \cdot \text{Grad}}$$

eingeführt wurde, ergab sich $\alpha$ in

$$\frac{\text{Grad}}{\text{kg/qcm}}.$$

1) Nach D. Berthelot (l. c.) ist

$$a = \frac{27}{64}\,\frac{T_k^{\,3} R^3}{10^4\, p_k}, \qquad b = \frac{9}{128}\,\frac{R\,T_k}{10^4\, p_k}$$

gesetzt. Im übrigen vgl. Fußnote 1, p. 534.

2) F. Noells Isotherme für $T = 217{,}6$ ist dabei nicht geradlinig, sondern seinen Versuchspunkten entsprechend etwas gekrümmt extrapoliert. Bei den übrigen Isothermen konnte Noells lineare Extrapolation beibehalten werden. Über die Krümmung der Isothermen vgl. M. Jakob, l. c.

3) Vgl. p. 532, Fußnote 1. Der linke Ast der Kurve hat keinen physikalischen Sinn für Luft, die bei so niederen Temperaturen nicht mehr gasförmig ist. Er ist nur mit Rücksicht auf den Übergang zu anderen Gasen (nach dem Korrespondenzgesetze) eingezeichnet. Unterhalb der kritischen Temperatur hat die Kurve übrigens nur qualitative Bedeutung.

4) l. c. Nach Schames wäre $\alpha = 0$ bei $T = 44$ (wenn das Korrespondenzgesetz bei so tiefer Temperatur auf Luft anwendbar wäre) und bei $T = 636$.

In Fig. 2 sind nun nach Berthelots[1]) Vorgang die reziproken Werte der reduzierten Temperatur, also

$$\frac{1}{t} = \frac{T_k}{T},$$

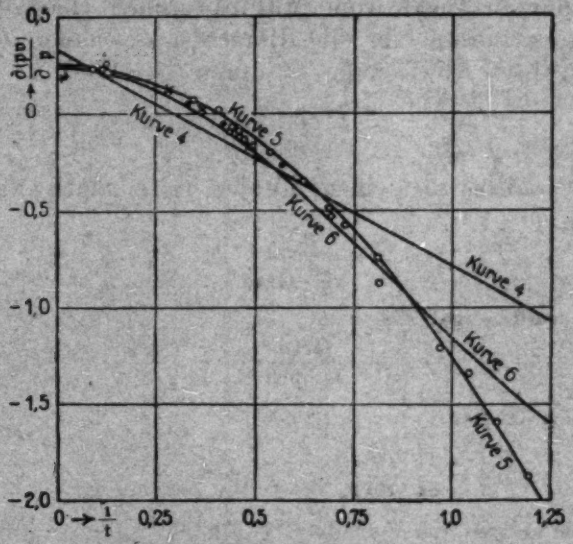
als Abszissen, die für $p = 0$ dazugehörigen Werte

$$\left(\frac{\partial (p\,v)}{\partial p}\right)_t$$

als Ordinaten aufgetragen; dabei bedeutet

$$p = \frac{p}{p_k} \quad \text{und} \quad v = \frac{v}{v_k}.$$

**Abweichung eines unendlich verdünnten Gases vom Mariotteschem Gesetz (nach Berthelots Darstellungsweise).**




**Versuchspunkte für verschiedene Gase nach verschiedenen Beobachtern.**
**Kurve 4 berechnet nach Gleichung (17) (Van der Waals)**
**Kurve 5 berechnet nach Gleichung (18) (Berthelot)**
**Kurve 6 berechnet nach Gleichung (19) (Jakob).**
**Fig. 2.**

Indem Berthelot die von fünf verschiedenen Forschern an acht Gasarten ($H_2$, $N_2$, CO, Luft, $O_2$, NO, $CH_4$, $CO_2$) beobachteten Werte

$$\left(\frac{\partial (p\,v)}{\partial p}\right)_T$$

1) Vgl. D. Berthelot, l. c., Fig. 3.

je durch das kritische Volumen des betreffenden Gases dividierte, erhielt er 20 in Fig. 2 durch Kreise bezeichnete Werte. Außer diesen sind noch neu eingetragen nach den Beobachtungen von Holborn u. Schultze[1]) an Helium[2]) zwei Werte (stehende Kreuze), an Argon[3]) drei Werte (Punkte), an Luft[4]) drei Werte (liegende Kreuze) und, ebenfalls für Luft, nach Witkowski[1]) ein Wert (Quadrat), nach Koch[1]) ein Wert (auf der Spitze stehendes Quadrat).

Weil die der van der Waalsschen Gleichung

$$\frac{\partial (p\,v)}{\partial p} = \frac{1}{8}\left(1 - \frac{27}{8}\,\frac{1}{t}\right) \tag{17}$$

entsprechende Gerade 4 (Fig. 2) von den Versuchspunkten zu stark abweicht, hat Berthelot durch die Versuchspunkte die Parabel 5 hindurchgelegt, deren Gleichung lautet:

$$\frac{\partial (p\,v)}{\partial p} = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{6}{t^2}\right). \tag{18}$$

Die Versuchspunkte liegen im allgemeinen etwas unterhalb dieser Kurve. Man erkennt aber, daß das Korrespondenzgesetz für

$$\frac{\partial (p\,v)}{\partial p}$$

offenbar anwendbar ist, und zwar für die verschiedensten Gase (ein-, zwei- und mehratomige); dies rührt natürlich daher, daß die bei verschiedenen Gasgruppen verschiedene reduzierte Gaskonstante

$$\Re = \frac{R\,T_k}{p_k\,v_k}$$

beim Differenzieren von $(p\,v)$ nach $p$ herausfällt, mit anderen Worten: daher, daß das Mariottesche Gesetz unabhängig vom Werte der Gaskonstanten ist.[5]) Aus letzterer und Glei-

---

1) l. c.

2) $v_k = 0{,}0152$ cbm/kg angenommen nach H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 124b. 1911.

3) $v_k = 0{,}00197$ cbm/kg angenommen nach C. A. Crommelin, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 118a. 1910.

4) $v_k = 0{,}002835$ cbm/kg angenommen in Übereinstimmung mit Berthelot. L. Schames (Elster u. Geitel-Festschrift p. 287. F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1915) hat $v_k = 0{,}00283$ gefunden.

5) Das gilt auch für höhere Drucke, wie aus Gleichung (8) unmittelbar ersichtlich ist.

chung (18) folgt unmittelbar Berthelots Zustandsgleichung (14).

Umgekehrt kann man auch aus unserer Gleichung (5) durch Division mit $v_k = 0{,}002835$ eine den Gleichungen (17) und (18) entsprechende Gleichung in reduzierten Variablen gewinnen. Mit

$$t = \frac{T}{T_k} = \frac{T}{132{,}5}$$

lautet diese Gleichung:

$$(19) \quad \frac{\partial (p\,v)}{\partial p} = \frac{-0{,}21894}{t^4} + \frac{1{,}5511}{t^3} - \frac{2{,}9659}{t^2} + \frac{0{,}23887}{t} + 0{,}23177\,.$$

Sie ist graphisch dargestellt durch die Kurve 6 der Fig. 2. Diese indirekt gewonnene Kurve schließt sich von $T = \infty$ (entsprechend $1/t = 0$) bis fast hinab zur kritischen Temperatur ($t = 1$) den Versuchspunkten ebensogut an wie die ihnen unmittelbar angepaßte Kurve 5. Im Gegensatze zu dieser liegt sie im allgemeinen etwas unterhalb der Versuchspunkte. Die erzielte Übereinstimmung ist sehr befriedigend, zumal wenn man einerseits bedenkt, daß die Versuchspunkte nicht sicherer sein können wie die Werte $v_k$ für die betreffenden Gase, die in die Berechnung von

$$\frac{\partial (p\,v)}{\partial p}$$

voll eingehen, und andererseits, daß Gleichung (5) auf der Extrapolation von Noells Isothermen von 25 auf 0 Atm. beruht.

Da jede Zustandsänderung eines Gases bei sehr geringem Drucke durch den Wert der Gaskonstanten, das für $p = 0$ streng gültige Gay-Lussacsche Gesetz und die durch

$$\frac{\partial (p\,v)}{\partial p}$$

ausgedrückte Abweichung vom Mariotteschen Gesetze physikalisch völlig gegeben ist, so ist durch die Übereinstimmung von Kurve 6 mit den Erfahrungswerten der eingangs als ein Ziel der Untersuchung bezeichnete Beweis geliefert, daß die Zustandsgleichung (3), mit der das Verhalten der Luft bei hohen Drucken beschrieben werden konnte, auch bei äußerster

Verdünnung noch gültig ist, und zwar von hohen Temperaturen fast bis hinab zur kritischen Temperatur der Luft $T_k = 132{,}5$, daß somit auch die ihr zugrunde liegende Gleichung (4) den Thomson-Joule-Effekt bis zu so tiefer Temperatur ohne beträchtlichen Fehler wiedergeben wird.

7. *Berechnung des Thomson-Joule-Effektes anderer Gase aus dem der Luft nach der Methode der korrespondierenden Zustände.* — Der Thomson-Joule-Effekt $\alpha$ ist, wie aus der Verbindung von Gleichung (7) und (8) hervorgeht, ebenso[1]) wie der Wert

$$\frac{\partial (p\,v)}{\partial\, p}$$

bei allen Drucken unabhängig von dem Werte der Gaskonstanten $R$. Es besteht daher die Möglichkeit auch für Gase, deren reduzierte Gaskonstante[2])

$$\Re = \frac{R\,T_k}{p_k \cdot v_k}$$

verschieden von der der Luft ist, wie z. B. Kohlensäure und Wasserstoff, den Thomson-Joule-Effekt aus dem der Luft nach der Methode der korrespondierenden Zustände zu berechnen.

Bezeichnet man die mit den betreffenden Größen der Luft korrespondierenden Werte mit einem Strich ($'$), die kritischen Daten mit dem Index $k$, so gilt für den Thomson-Joule-Effekt $\alpha'$ die Gleichung[3])

$$\alpha' = \frac{c_p}{c_p'} \cdot \frac{v_k'}{v_k} \cdot \alpha\,. \tag{20}$$

Zu ihrer Prüfung liegt nur wenig brauchbares Versuchsmaterial vor. Der Verfasser hat damit $\alpha'$ des Sauerstoffs bei 0° C. und hohem Drucke berechnet[3]) und in Übereinstimmung mit den Messungen von Vogel[4]) gefunden. Hier beschränken wir uns wieder auf den Fall äußerster Verdünnung. Für diesen Fall folgt durch Verbindung der Gleichungen (4) und (20) und nach Einführung von

---

1) Vgl. p. 537; auch Fußnote 5 ebenda.
2) Vgl. L. Schames, Elster u. Geitel-Festschrift, l. c.
3) Vgl. p. 527, Fußnote 2.
4) l. c.

$$t = \frac{T}{T_k} = \frac{T}{132{,}5}$$

und $v_k = 0{,}002885$ die reduzierte Gleichung:

$$(21)\quad \frac{\alpha' \cdot (c_p)_0'}{v_k'} = (c_p)_0 \left\{ \frac{106{,}288}{t^4} - \frac{602{,}293}{t^3} + \frac{863{,}940}{t^2} - \frac{46{,}8746}{t} - 22{,}5009 \right\}.$$

Will man nun $\alpha'$ für irgendein Gas bestimmen, so kann man entweder die Formel (21) anwenden oder etwas ungenauer, aber bequemer $\alpha$ aus Fig. 1 entnehmen und hiermit $\alpha'$ nach Gleichung (20) berechnen.

Zur Kontrolle der Gleichung (21) nach der Erfahrung stehen Messungen des Thomson-Joule-Effektes an Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff zur Verfügung. Die Berechnung für die beiden ersten Gase ist nicht besonders beweiskräftig, weil ihr Thomson-Joule-Effekt nicht sehr verschieden ist von dem ihres Gemisches, der Luft. Für Kohlensäure und Wasserstoff andererseits liegen in dem Temperaturbereich der Versuchspunkte der Fig. 1, nämlich von $t = 1{,}64$ bis $t = 3{,}95$, keine Messungen vor, sondern für Kohlensäure nur solche von $t' = 100^0$ C. ($t = 1{,}23$) abwärts und für Wasserstoff nur solche von $t' = 7^0$ C. ($t = 8{,}75$) aufwärts. Aber selbst hierfür erhalten wir, wie nun gezeigt werden soll, noch befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchswerten.

Für Kohlensäure wird nach Gleichung (20) bei $p = 0$ und [1])

---

1) Der Temperatur $T' = 343$ entspricht für Luft

$$T = \frac{T_k}{T_k'} \cdot T' \cdot = \frac{132{,}5}{304{,}2} \cdot 343 = 149{,}4,$$

der Temperatur $T' = 373$ analog $T = 162{,}5$. Die zu diesen Temperaturen gehörigen Werte $\alpha$ wurden aus der Fig. 1 abgegriffen. Statt

$$\frac{(c_p)_0}{(c_p)_0'}$$

wurde der annähernd gleich große Quotient

$$\frac{(c_p)_1}{(c_p)_1'}$$

in Gleichung (20) eingeführt; die spezifischen Wärmen für Atmosphärendruck $(c_p)_1$ und $(c_p)_1'$ aber waren durch graphische Interpolation der in Landolt-Börnsteins Physik.-chem. Tabellen, 4. Aufl. (Berlin, Jul. Springer) 1912 angegebenen Werte zu bestimmen, wobei besonders die

$$t' = 70^\circ\,\text{C.} \quad \alpha' = \frac{0{,}246}{0{,}212} \cdot \frac{0{,}002205}{0{,}002835} \cdot 0{,}76 = 0{,}685\,,$$

bei

$$t' = 100^\circ\,\text{C.} \quad \alpha' = \frac{0{,}245}{0{,}216} \cdot \frac{0{,}002205}{0{,}002835} \cdot 0{,}685 = 0{,}605\,.$$

Nach den Messungen von Joule und Thomson[1]) wäre bei diesen Temperaturen $\alpha' = 0{,}735$ bzw. 0,60. Dabei ist aber noch zu beachten, daß diese Werte für einen mittleren Druck von 8 Atm. gelten. Nun ist vom Verfasser[2]) gezeigt worden, daß der Thomson-Joule-Effekt bei tiefen Temperaturen bei Zunahme des Druckes von $p = 0$ ab zunächst nicht kleiner wird (wie im Temperaturbereich von Noells Isothermen), sondern bis zu einem Maximum ansteigt[3]) und dann erst abnimmt. Die Berechnung[4]) ergibt, daß bei 70° C. der Thomson-

---

Messungen von Holborn u. Henning, Swann und Scheel u. Heuse, für Luft auch die später veröffentlichten Beobachtungen letzterer Autoren (Ann. d. Phys. **40**. p. 473. 1913) berücksichtigt wurden. $v_\infty' = 0{,}002205$ endlich wurde dem gleichen Werke entnommen.

1) F. E. Kester (Physik. Rev. **21**. p. 260. 1905) hat die Versuchspunkte von Joule u. Thomson durch eine Kurve verbunden; hieraus sind die obigen Werte gewonnen.

2) Vgl. p. 527, Fußnote 2.

3) E. Natanson (Ann. d. Phys. u. Chem. **31**. p. 502. 1887) hat Zunahme des Thomson-Joule-Effektes der Kohlensäure mit dem Drucke bei 20° C. beobachtet. Vogel (l. c.) findet dies auffallend und im Widerspruche mit der Theorie. Der Widerspruch besteht aber nur so lange, als man Gleichung (12) oder (15) auch in der Nähe der kritischen Temperatur noch für richtig hält, was nach unseren Ausführungen nicht berechtigt ist. Es sei hierzu noch erwähnt, daß bereits H. Lorenz (Zeitschr. f. d. gesamte Kälte-Industrie **3**. p. 31. 1896) aus Natansons Versuchen und anderen thermodynamischen und empirischen Erwägungen geschlossen hat, daß der Thomson-Joule-Effekt der Kohlensäure für 20° C. mit zunehmendem Drucke ein Maximum durchschreitet. — Daß Natanson die Zunahme von $\alpha'$ *quantitativ* richtig bestimmt hat, ist übrigens zu bezweifeln, weil er wie Kester (vgl. p. 542) bei seinen Versuchen nur um jeweils 1 Atm. gedrosselt hat.

4) Dabei ist der integrale Thomson-Joule-Effekt $\left(\Delta^{p_1'}_{p_2'}\right)'$ für Drosselung von $p_1' = 5$ auf $p_2' = 1$ kg/cm², also gerade die von Joule u. Thomson wirklich gemessene Temperaturabnahme, berechnet worden nach der Formel

$$\frac{\left(\Delta^{p_1'}_{p_2'}\right)'}{\Delta^{p_1}_{p_2}} = \frac{(c_p)_{p_2'}}{(c_p)_{p_2'}} \cdot \frac{v_2' \cdot p_2'}{v_2 \cdot p_2}\,. \tag{22}$$

Diese Formel ist etwas allgemeiner als die nur für sehr große Druck-

Joule-Effekt der Kohlensäure von $\alpha' = 0{,}685$ bei $p' = 0$ auf $\alpha' = 0{,}705$ bei $p' = 3$ kg/cm² zunimmt; bei 100° C. ist die Zunahme bereits wesentlich geringer. Unsere Werte stimmen also mit den Meßergebnissen von Joule u. Thomson auf einige Prozente überein.

Von den durch Kester[1]) gemessenen Werten dagegen weichen sie beträchtlich ab. Dieser hat z. B. bei $t' = 70°$ den Wert $\alpha' = 0{,}88$ gefunden. Nun ist wieder zu berücksichtigen, daß der mittlere Druck bei dieser Messung 14,9 kg/cm² betrug. Die Berechnung nach unseren Formeln[2]) ergäbe bei diesem Drucke $\alpha' = 0{,}78$ (gegen $\alpha' = 0{,}685$ bei $p' = 0$). Möglicherweise ist unser Wert etwas zu klein, weil wir uns, wie erwähnt, bereits sehr nahe der kritischen Temperatur be-

differenzen $(p_1 - p_2)$ gültige Gleichung (47) der wiederholt zitierten Abhandlung (vgl. p. 527, Fußnote 2). Mit $p_2' = 1$ und

$$p_2 = \frac{p_2}{p_2'} \cdot p_2' = \frac{40{,}6}{75{,}4} = 0{,}54$$

wird der Kühleffekt für Luft $\Delta_{p_2}^{p_1} = \Delta_{0{,}54}^{p_1} = \Delta_1^p + (1 - 0{,}54)\,\alpha$. Dabei ist $\Delta_1^{p_1}$ aus einer l. c. (vgl. p. 527, Fußnote 2) mitgeteilten Formel zu berechnen, $\alpha$ für die absolute Temperatur $\left(T - \Delta_1^{p_1}\right)$ der Fig. 1 zu entnehmen. Die spezifische Wärme der Luft $(c_p)_{p_2} = (c_p)_{0{,}54}$ ist nur unwesentlich verschieden von der spezifischen Wärme bei Atmosphärendruck $(c_p)_1$. Dieser Wert und der entsprechende für Kohlensäure $(c_p)_{p_2'}' = (c_p)_1'$ ist wieder den Tabellen von Landolt u. Börnstein (vgl. p. 540, Fußnote 1) zu entnehmen. Endlich erhalten wir ganz analog wie Joule u. Thomson aus ihrem gemessenen Werte $\left(\Delta_1^{p_1}\right)'$ den differentialen Thomson-Joule-Effekt der Kohlensäure

$$\alpha' = \frac{\left(\Delta_{p_2'}^{p_1'}\right)'}{p_1' - p_2'} = \frac{\left(\Delta_1^{p_1'}\right)'}{p_1' - 1}\,.$$

1) l. c.

2) Die Berechnung nach Gleichung (20) erfordert hier die Kenntnis von $c_p$ und $(c_p)'$. Diese wurden nach Lindes Formel

$$c_p = (c_p)_0 \left\{1 - \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T}\right)_p\right\}$$

berechnet.

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial T}\right)_p$$

war dabei nach dem vom Verfasser (vgl. p. 527, Fußnote 2) mitgeteilten Verfahren zu bestimmen. Es ergab sich $c_p = 0{,}212 \,.\, 1{,}115 = 0{,}236$ (für $p = 8$ kg/cm², $t = -123{,}6°$ C.) und $(c_p)' = 0{,}246 \,.\, 1{,}075 = 0{,}264$ (für $p' = 15$ kg/cm² und $t' = 70°$ C.).

finden, bei der unsere Formeln keinen Anspruch auf Genauigkeit mehr erheben. Jedenfalls aber verdienen Kesters Versuchswerte kein größeres Vertrauen; er hat (wie Natanson) — im Gegensatze zu den gelungenen Messungen von Joule u. Thomson, von Bradley u. Hale und von Noell — versucht, bei einem Druckabfall von nur 1 Atm. den Thomson-Joule-Effekt zu bestimmen; es ist äußerst schwierig, dabei eine Genauigkeit der Messung von ca. 10 Proz. zu erzielen. In der Tat ist ihm die zweifellos vorhandene starke Abhängigkeit des Effektes vom Druck entgangen.

Nach all dem kann wohl angenommen werden, daß unsere Formeln bis herab auf ca. 70° C. den Thomson-Joule-Effekt der Kohlensäure mit kaum geringerer Genauigkeit zu berechnen gestatten, als er bisher gemessen worden ist. Neue genaue Messungen wären aber zur weiteren Klärung der korrespondierenden Beziehungen zwischen Luft, deren Thomson-Joule-Effekt in weitem Bereiche recht genau bekannt ist, und Kohlensäure von großem Werte.

Für Wasserstoff haben Joule u. Thomson bei $t' = 7°$ C den Wert $\alpha' = -0{,}030$ gemessen. Die entsprechende reduzierte Temperatur ist

$$t = \frac{T'}{T_k'} = \frac{280}{32} = 8{,}75$$

und die korrespondierende Temperatur der Luft $T = t \,.\, T_k = 8{,}75 \,.\, 132{,}5 = 1159$. Diese Temperatur liegt, wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, weit außerhalb des Bereiches, in welchem Kurve 3 durch Versuchspunkte bestimmt ist. Dennoch liefert Gleichung (20) auch bei dieser Temperatur noch ein brauchbares Resultat. Es wird nämlich[1])

$$\alpha' = \frac{0{,}245}{3{,}40} \cdot \frac{0{,}0303}{0{,}002835}(-0{,}0493) = -0{,}038\,.$$

Dieser Wert gilt für $p = 0$; die Änderung mit dem Drucke ist aber hier so minimal, daß unser Wert unmittelbar mit dem oben angeführten Werte nach Joule u. Thomson verglichen werden kann. Die Übereinstimmung ist besser, als erwartet werden durfte.

---

1) Die in Gleichung (20) eingesetzten Werte $c_p = 0{,}245$, $c_p' = 3{,}40$, $v_k' = 0{,}0303$ sind den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (vgl. p. 540, Fußnote 1) entnommen. $a = -0{,}0493$ ist nach Gleichung (4) berechnet.

8. *Ergebnisse der Untersuchung.* — Die Zustandsgleichung (8) der Luft, die in einer früheren Arbeit[1]) aufgestellt und bis zu sehr hohen Drucken in weitem Temperaturbereiche an Erfahrungswerten geprüft worden ist, ist auch bei sehr geringem Drucke noch gültig. Aus ihr läßt sich die Abweichung der Luft vom Mariotteschen Gesetze [Gleichung (5)] und ebenso der Thomson-Joule-Effekt [Gleichung (4) und Fig. 1] von etwa der kritischen Temperatur bis zu sehr hohen Temperaturen richtig berechnen. Die entsprechenden Gleichungen in reduzierter Form (19), (20) und (21) sind für Gase auch von verschiedener Atomzahl brauchbar. Die indirekt [nämlich aus der Formel (4)] gewonnene Gleichung (19) führt, wie Fig. 2 zeigt, zu einem Verlaufe des reduzierten Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial\,(p\,v)}{\partial\,p}\right)_t$$

mit der Temperatur, der oberhalb der kritischen Temperatur für die verschiedensten Gase den Versuchspunkten wohl ebenso genau entspricht als die diesen Punkten angepaßte Kurve der Berthelotschen Gleichung. Die Gleichungen (20) und (21) aber liefern Werte des Thomson-Joule-Effektes, die für Kohlensäure bis hinab zu 70° C. ($t = 1{,}13$) und für Wasserstoff bis hinauf zu 7° C. ($t = 8{,}75$) mit den Versuchswerten von Joule u. Thomson gut übereinstimmen. Die mitgeteilten Gleichungen geben also in Verbindung mit der Gaskonstanten das Verhalten der Luft und anderer Gase bei beliebig kleinem Drucke von der kritischen Temperatur aufwärts mit einer an die experimentellen Bestimmungen heranreichenden Genauigkeit wieder.

---

1) Vgl. p. 527, Fußnote 2.

(Eingegangen 23. Februar 1918.)

## 3. *Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes;* *von Gerhard Hettner.*

(Theoretischer Teil der Berliner Dissertation des Verfassers.)

Die langwelligen ultraroten Absorptionsstreifen des Wasserdampfes sowie die komplizierte Struktur der kurzwelligen Banden sind auf Grund der Bjerrumschen Theorie[1]) von Hrn. Bjerrum selbst, von Frl. v. Bahr[2]), von Hrn. Eucken[3]), von Hrn. Rubens und mir[4]), sowie in der vorhergehenden Arbeit (p. 493) durch die Rotationen der Moleküle in Verbindung mit der Quantentheorie gedeutet worden. Auch bei anderen Gasen hat sich die Bjerrumsche Theorie durchaus bewährt, so daß ihre Fruchtbarkeit außer Frage steht. Indessen bedarf die Theorie noch der näheren Ausarbeitung. Hr. Bjerrum benutzt diejenige Fassung der Quantentheorie, bei der die „statischen" Bahnen die einzig möglichen vorstellen, und er nimmt an, daß die den statischen Bahnen der Moleküle entsprechenden Frequenzen einfach diejenigen sind, die absorbiert werden. Ob das letztere richtig ist, läßt sich wohl nicht entscheiden, da diese Fassung der Quantentheorie mit den aus der Elektrodynamik folgenden Absorptionsgesetzen nicht verträglich ist und daher Hypothesen nötig macht. In folgender Beziehung aber müßte die Theorie noch ergänzt werden: Es werden stets nur die Rotationen der Moleküle um ihre Hauptträgheitsachsen betrachtet. Bei geradlinigen, also jedenfalls bei zweiatomigen Molekülen, bei denen das eine Hauptträgheitsmoment verschwindet, oder bei Molekülen mit drei einander gleichen Hauptträgheitsmomenten sind nun in der Tat diese Bewegungen die einzigen; in allen

1) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift p. 90. 1912.

2) E. v. Bahr, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 731. 1913.

3) A. Eucken, l. c. 15. p. 1159. 1913.

4) H. Rubens u. G. Hettner, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. p. 167. 1916; Verh. d. D. Physik. Ges. 18. p. 154. 1916.

anderen Fällen aber, also z. B. auch beim $H_2O$-Molekül, kommen noch andere Bewegungen vor, und es ist, wenigstens von vornherein, durchaus nicht einzusehen, warum diese nicht auch Absorptionsstreifen hervorrufen sollten.

Da sich jedoch die Theorie in dieser Fassung nicht ohne Hypothesen durchführen läßt, soll im folgenden die von Hrn. Planck vertretene Auffassung benutzt werden, nach der die Absorption den Gesetzen der Elektrodynamik gemäß kontinuierlich erfolgt und daher alle mit der klassischen Mechanik verträglichen Bewegungen vorkommen. Hr. Planck[1]) hat von diesem Standpunkte aus die Theorie des Rotationsspektrums behandelt. Seine Rechnungen beziehen sich auf den Fall, daß ein Hauptträgheitsmoment verschwindet und die beiden anderen einander gleich sind, und ergeben, daß eine Serie von Absorptionslinien mit den Frequenzen

$$\omega, \quad 2\omega, \quad 3\omega, \ldots$$

eine Energieverteilung unter den Molekülen voraussetzt, die mit der aus der Quantenhypothese abgeleiteten übereinstimmt. Diese Energieverteilung ist dadurch charakterisiert, daß die Verteilungsdichte der Moleküle innerhalb der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit konstant ist und an deren Grenzen Sprünge erleidet. Hier ist also Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt. Aber gerade auf den Wasserdampf, dessen Rotationsspektrum uns am besten bekannt ist, lassen sich diese Rechnungen nicht anwenden, weil beim $H_2O$-Molekül kein Hauptträgheitsmoment verschwindet. Es dürfte indes recht schwierig sein, diesen allgemeinen Fall analog der Planckschen Rechnung zu behandeln. Im folgenden soll aber wenigstens gezeigt werden, wie man in diesem Falle das Auftreten von Serien von Absorptionslinien deuten kann, und wie im besonderen die beiden Serien des Wasserdampfes und vielleicht auch weitere, durch die Beobachtung wahrscheinlich gemachte Linien erklärt werden können.

Es sollen folgende Voraussetzungen gemacht werden:

1. Die Moleküle können als starr betrachtet werden und besitzen ein konstantes elektrisches Moment.

---

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 52. p. 491; 53. p. 241. 1917.

2. Auch im Falle beliebiger Hauptträgheitsmomente ist die Verteilungsdichte innerhalb der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit konstant und erleidet Sprünge an deren Grenzen.

Die Einteilung des Phasenraumes in Elementargebiete ist von Hrn. Planck sowohl für den Fall, daß zwei Hauptträgheitsmomente einander gleich sind, wie für den Fall dreier ungleicher Hauptträgheitsmomente durchgeführt worden.[1]) Der erstere Fall, der ja an sich für den Wasserdampf nicht ausgeschlossen wäre, ergibt zwar zwei Serien von Absorptionslinien, das Verhältnis ihrer Frequenzen ist aber ein anderes als das beobachtete. Die Rechnung möge daher hier nicht durchgeführt werden.

Wir wenden uns daher gleich zu dem allgemeinsten Falle dreier ungleicher Hauptträgheitsmomente $J$, $K$, $L$ $(J>K>L)$. Die Bewegung der Moleküle ist in diesem Falle die Poinsotbewegung, die sich durch das Abrollen des Trägheitsellipsoids auf der invariablen Ebene darstellen läßt. Um erkennen zu können, welche Frequenzen sich so bewegende Moleküle absorbieren können, benutzen wir eine andere von Jacobi[2]) gegebene Darstellung dieser Bewegung. Diese Darstellung läßt sich, in der Form und in der Bezeichnung dem vorliegenden Zwecke angepaßt, folgendermaßen wiedergeben: Es sei $x$, $y$, $z$ ein im Raume festes, $x'$, $y'$, $z'$ ein im Molekül festes, rechtwinkliges Koordinatensystem mit dem Schwerpunkte des Moleküls als Anfangspunkt. Die $x'$-, $y'$-, $z'$-Achse möge der Reihe nach mit den Achsen der Trägheitsmomente $J$, $K$, $L$ zusammenfallen; die $x$, $y$-Ebene sei die invariable Ebene des Systems. Es sei nun $u$ die Energie, $v$ das Quadrat des Rotationsmomentes; wir unterscheiden dann die beiden Fälle

$$\text{I.} \qquad 2Ju \geqq v \geqq 2Ku,$$

$$\text{II.} \qquad 2Ku \geqq v \geqq 2Lu$$

und setzen in Übereinstimmung mit der von Hrn. Planck[3]) gebrauchten Bezeichnung im Falle I

1) M. Planck, Ann. d. Phys. **50**. p. 385. 1916. Diese Arbeit wird im folgenden mit l. c. bezeichnet.

2) C. G. J. Jacobi, Sur la rotation d'un corps. Gesammelte Werke. 2. Bd. p. 289. Berlin 1882; Crelles Journal **39**. p. 293.

3) M. Planck, l. c.

$$(1)\qquad \begin{cases} \left(\frac{1}{L}-\frac{1}{J}\right)\left(\frac{v}{K}-2u\right)=u', \\ \left(\frac{1}{L}-\frac{1}{K}\right)\left(2u-\frac{v}{J}\right)=v', \end{cases}$$

im Falle II

$$(2)\qquad \begin{cases} \left(\frac{1}{L}-\frac{1}{J}\right)\left(2u-\frac{v}{K}\right)=u', \\ \left(\frac{1}{K}-\frac{1}{J}\right)\left(\frac{v}{L}-2u\right)=v'. \end{cases}$$

Ferner werde

$$(3)\qquad \sqrt{u'+v'}=r,\ \sqrt{\frac{v'}{u'}}=\operatorname{tg}\alpha,\quad 0\leqq\alpha\leqq\frac{\pi}{2},$$

$$(4)\qquad \sqrt{\frac{L(J-K)}{K(J-L)}}=\cos\beta,\quad 0\leqq\beta\leqq\frac{\pi}{2}$$

gesetzt, und es mögen die elliptischen Integrale erster Gattung

$$(5)\qquad \begin{cases} \int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi}}=F, \\ \int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\cos^2\alpha\sin^2\varphi}}=F', \\ \int_0^{\beta}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\cos^2\alpha\sin^2\varphi}}=F'(\beta), \\ \int_0^{\frac{\pi}{2}-\beta}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\cos^2\alpha\sin^2\varphi}}=F'\left(\frac{\pi}{2}-\beta\right) \end{cases}$$

eingeführt werden. Weiter sei

$$(6)\qquad \begin{cases} \dfrac{iF}{F'}=\tau \\ \text{und im Falle I} \\ \dfrac{F'\left(\frac{\pi}{2}-\beta\right)}{2F'}=s, \\ \text{im Falle II} \\ \dfrac{F'(\beta)}{2F'}=s. \end{cases}$$

Es werde nun ein drittes Koordinatensystem $\xi, \eta, \zeta$ eingeführt, dessen $\zeta$-Achse mit der $z$-Achse und dessen $\xi, \eta$-Ebene mit der $x, y$-Ebene zusammenfalle, und das um diese Achse mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit $\omega_0$ rotiere, die im Falle I durch

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\omega_0}{r} = -\dfrac{\pi}{F}\left(\dfrac{1}{2} - s\right) + \dfrac{1}{2F'}\left\{-\dfrac{L}{J-L}\dfrac{d\ln\vartheta_1(s,\tau)}{ds}\right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{L}{J-L}\dfrac{d\ln\vartheta_2(s,\tau)}{ds}\right\}, \\ \text{im Falle II durch} \\ \dfrac{\omega_0}{r} = -\dfrac{\pi}{F}\left(\dfrac{1}{2} - s\right) + \dfrac{1}{2F'}\left\{\dfrac{J}{J-L}\dfrac{d\ln\vartheta_1(s,\tau)}{ds}\right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{L}{J-L}\dfrac{d\ln\vartheta_2(s,\tau)}{ds}\right\}, \end{array}\right.$$

gegeben ist.[1])

In bezug auf dieses bewegliche Koordinatensystem $\xi, \eta, \zeta$ ist nun die Bewegung des Moleküls periodisch; die Frequenz ist

$$(8)\quad \omega = \frac{\pi r}{2F}.$$

Die Bewegung ist gegeben durch die Werte der neun Richtungskosinus der Achsen $x', y', z'$ in bezug auf die Achsen $\xi, \eta, \zeta$, die sich folgendermaßen als Funktionen der Zeit $t$ darstellen lassen:

$$(9)\quad \left\{\begin{array}{ll} \cos(x',\xi) = \sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty} a_m \sin m\omega t, & \cos(y',\zeta) = \sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty} b''_m \sin m\omega t, \\ \cos(x',\eta) = \sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty} a'_m \cos m\omega t, & \cos(z',\xi) = \sum_{m=2,4,\ldots}^{\infty} c_m \sin m\omega t, \\ \cos(x',\zeta) = \sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty} a''_m \cos m\omega t, & \cos(z',\eta) = \sum_{m=0,2,\ldots}^{\infty} c'_m \cos m\omega t, \\ \cos(y',\xi) = \sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty} b_m \cos m\omega t, & \cos(z',\zeta) = \sum_{m=0,2,\ldots}^{\infty} c''_m \cos m\omega t. \\ \cos(y',\eta) = \sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty} b'_m \sin m\omega t, & \end{array}\right.$$

1) An Stelle der von Jacobi hier noch gebrauchten Funktionen $\Theta$ und $H$ sind die Funktionen $\vartheta_1$ und $\vartheta_2$ eingeführt worden.

Die Werte der Koeffizienten $a$, $b$, $c$, die außer von $J$, $K$, $L$ nur von $\alpha$ abhängen, mögen nicht hingeschrieben werden, da sie für die folgenden Betrachtungen unwesentlich sind. Es genügt zu wissen, daß die Koeffizienten der ersten Glieder, von extremen Fällen abgesehen, von der Größenordnung 1 sind, und daß sie mit wachsender Ordnungszahl $m$ ziemlich schnell abnehmen.

Mit Hilfe dieser Darstellung der Bewegung wollen wir nun die auf feste Achsen bezogenen Komponenten des elektrischen Momentes $\mathfrak{M}$ des Moleküls als Funktionen der Zeit berechnen. Sind $\mathfrak{M}_{x'}$, $\mathfrak{M}_{y'}$, $\mathfrak{M}_{z'}$ die Komponenten von $\mathfrak{M}$ in bezug auf die Hauptträgheitsachsen, so sind die auf das System $\xi, \eta, \zeta$ bezogenen Komponenten

$$(10)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_\xi = \mathfrak{M}_{x'} \cos(x', \xi) + \mathfrak{M}_{y'} \cos(y', \xi) + \mathfrak{M}_{z'} \cos(z', \xi), \\ \mathfrak{M}_\eta = \mathfrak{M}_{x'} \cos(x', \eta) + \mathfrak{M}_{y'} \cos(y', \eta) + \mathfrak{M}_{z'} \cos(z', \eta), \\ \mathfrak{M}_\zeta = \mathfrak{M}_{x'} \cos(x', \zeta) + \mathfrak{M}_{y'} \cos(y', \zeta) + \mathfrak{M}_{z'} \cos(z', \zeta), \end{cases}$$

und daraus ergeben sich die Komponenten in bezug auf die im Raume festen Achsen $x$, $y$, $z$

$$(11)\quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_\xi \cos \omega_0 t - \mathfrak{M}_\eta \sin \omega_0 t, \\ \mathfrak{M}_y = \mathfrak{M}_\xi \sin \omega_0 t + \mathfrak{M}_\eta \cos \omega_0 t, \\ \mathfrak{M}_z = \mathfrak{M}_\zeta. \end{cases}$$

Vor der Berechnung von $\mathfrak{M}_x$, $\mathfrak{M}_y$, $\mathfrak{M}_z$ mögen die Formeln für das uns hauptsächlich interessierende $H_2O$-Molekül spezialisiert werden. Dieses ist als dreiatomiges Molekül ein ebenes Gebilde; für ein solches ist

$$(12)\quad J = K + L\,.$$

Daher nimmt die Formel (4) die einfache Gestalt

$$(13)\quad \frac{L}{K} = \cos\beta$$

an, und die Formeln (7) werden

$$(14)\quad \begin{cases} \text{I.}\quad \dfrac{\omega_0}{r} = -\dfrac{\pi}{F}\left(\tfrac{1}{2} - s\right) + \dfrac{1}{2F'}\left\{-\cos\beta \dfrac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ \qquad\qquad \left. + (1 + \cos\beta) \dfrac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds}\right\}, \\ \text{II.}\quad \dfrac{\omega_0}{r} = -\dfrac{\pi}{F}\left(\tfrac{1}{2} - s\right) + \dfrac{1}{2F'}\left\{(1 + \cos\beta) \dfrac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ \qquad\qquad \left. - \cos\beta \dfrac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds}\right\}. \end{cases}$$

Ferner wollen wir die durch den Erfolg zu rechtfertigende Annahme machen, daß die H-Atome gleiche Entfernung vom O-Atom haben, so daß die ausgezeichnete Höhe des von den drei Atomen gebildeten gleichschenkligen Dreiecks Hauptträgheitsachse ist. Und weiter soll der beim O-Atom gelegene Dreieckswinkel so groß sein, daß diese Höhe die Achse des *mittleren* Hauptträgheitsmomentes $K$, also die $y'$-Achse, bildet. Da dann sowohl die $x', y'$-Ebene wie die $y', z'$-Ebene Symmetrieebenen des Moleküls sind, muß die $y'$-Achse zugleich die Achse des elektrischen Momentes $\mathfrak{M}$ sein, d. h. es ist

$$\mathfrak{M}_{x'} = 0, \quad \mathfrak{M}_{y'} = M, \quad \mathfrak{M}_{z'} = 0. \tag{15}$$

Die Formeln (10) und (9) ergeben daher

$$\begin{cases} \mathfrak{M}_\xi = M\cos(y', \xi) = M\sum\limits_{m=1,3,\ldots}^{\infty} b_m \cos m\omega t, \\ \mathfrak{M}_\eta = M\cos(y', \eta) = M\sum\limits_{m=1,3,\ldots}^{\infty} b'_m \sin m\omega t, \\ \mathfrak{M}_\zeta = M\cos(y', \zeta) = M\sum\limits_{m=1,3,\ldots}^{\infty} b''_m \sin m\omega t, \end{cases} \tag{16}$$

also auf Grund von (11)

$$\begin{cases} \mathfrak{M}_x = M\sum\limits_{m=1,3,\ldots}^{\infty} [A_m \cos(\omega_0 + m\omega)t + B_m \cos(\omega_0 - m\omega)t], \\ \mathfrak{M}_y = M\sum\limits_{m=1,3,\ldots}^{\infty} [A_m \sin(\omega_0 + m\omega)t + B_m \sin(\omega_0 - m\omega)t], \\ \mathfrak{M}_z = M\sum\limits_{m=1,3,\ldots}^{\infty} C_m \sin m\omega t. \end{cases} \tag{17}$$

Die Koeffizienten $A$, $B$, $C$ setzen sich in einfacher Weise aus den $b$ zusammen, es sind daher auch hier die Koeffizienten der ersten Glieder von der Größenordnung 1, und mit wachsendem $m$ nehmen sie ziemlich schnell ab.

In den auf feste Achsen bezogenen Komponenten des elektrischen Momentes treten also Glieder mit den Frequenzen

$$\omega_0 + m\omega, \quad \omega_0 - m\omega, \quad m\omega, \quad m = 1, 3, 5, \ldots \tag{18}$$

auf. Hiervon kommen hauptsächlich die Glieder mit den sich für $m = 1$ ergebenden Frequenzen in Betracht, da sie bei weitem die größten Koeffizienten besitzen. Es möge im Falle I

$$(19)\quad \begin{cases} \omega_0+\omega=\Omega_1, \quad \omega_0-\omega=\Omega_2, \quad \omega=\Omega_3, \\ \text{im Falle II} \\ \omega_0+\omega=\Omega_1', \quad \omega_0-\omega=\Omega_2', \quad \omega=\Omega_3' \end{cases}$$

gesetzt werden.

Um nun berechnen zu können, welche Werte diese Frequenzen an den Grenzen der Elementargebiete annehmen, betrachten wir die von Hrn. Planck[1]) ausgeführte Quantenteilung des Phasenraumes für starre Körper mit drei ungleichen Hauptträgheitsmomenten. Als Gleichungen für die Grenzflächen im Phasenraume findet Hr. Planck

$$(20)\quad \begin{cases} g = p\left(\int_0^{\pi/2}\sqrt{u'+v'\sin^2\varepsilon}\,d\varepsilon-\sqrt{v'}\right)=nh, \\ g'^2=p'v'=n'^2h^2, \end{cases}$$

worin $p$ und $p'$ durch

$$(21)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{p}=\dfrac{1}{4}\sqrt{\left(\dfrac{1}{L}-\dfrac{1}{J}\right)\left(\dfrac{1}{L}-\dfrac{1}{K}\right)} \\ \text{und} \\ \dfrac{1}{p'}=\dfrac{1}{4\pi^2}\left(\dfrac{1}{K}-\dfrac{1}{J}\right)\sqrt{\left(\dfrac{1}{L}-\dfrac{1}{J}\right)\left(\dfrac{1}{L}-\dfrac{1}{K}\right)} \end{cases}$$

gegeben sind, $u'$ und $v'$ wie oben [Formeln (1) und (2)] definiert sind und $n$ und $n'$ die Quantenzahlen bedeuten. Die Werte von $p$ und $p'$ gelten für den oben durch II charakterisierten Fall. Für den Fall I ergibt sich auf analoge Weise

$$(22)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{p}=\dfrac{1}{4}\sqrt{\left(\dfrac{1}{L}-\dfrac{1}{J}\right)\left(\dfrac{1}{K}-\dfrac{1}{J}\right)}, \\ \dfrac{1}{p'}=\dfrac{1}{4\pi^2}\left(\dfrac{1}{L}-\dfrac{1}{K}\right)\sqrt{\left(\dfrac{1}{L}-\dfrac{1}{J}\right)\left(\dfrac{1}{K}-\dfrac{1}{J}\right)}. \end{cases}$$

Berücksichtigt man die Beziehungen (12), (13) und (3) und setzt das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung

$$(23)\quad \int_0^{\pi/2}\sqrt{1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi}\,d\varphi=E(\alpha),$$

1) M. Planck, l. c.

so lassen sich die Gleichungen (20) im Falle I in der Form

$$(24)\quad \begin{cases} g = 4Jr[E(\alpha) - \sin\alpha] = nh, \\ g' = 2\pi\sqrt{KL}\operatorname{cotg}\frac{\beta}{2}\sqrt{v'} = n'h, \end{cases}$$

im Falle II in der Form

$$\begin{cases} g = 4L\operatorname{cotg}\frac{\beta}{2}r[E(\alpha) - \sin\alpha] = nh, \\ g' = 2\pi\sqrt{JK\operatorname{cotg}\frac{\beta}{2}}\sqrt{v'} = n'h \end{cases}$$

schreiben.

Wir benutzen nun zur Darstellung ein ebenes, rechtwinkliges Koordinatensystem, in dem wir $\sqrt{u'}$ als Abszisse, $\sqrt{v'}$ als Ordinate auftragen. Die Wahl gerade dieser Variablen ist vor allem deshalb sehr bequem, weil dann, wie aus (3)

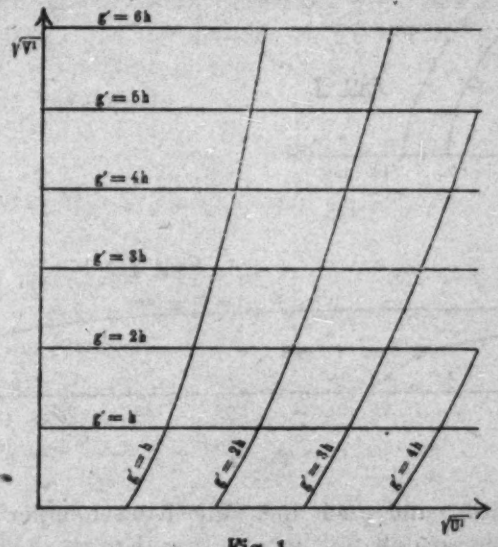



Fig. 1.

hervorgeht, die Größen $r$ und $\alpha$ als Polarkoordinaten mit der $\sqrt{u'}$-Achse als Polarachse und dem Anfangspunkte als Pol gedeutet werden können. Auch werden, wie man aus (24) erkennt, in dieser Darstellung die Grenzkurven aller Elementargebiete einander ähnlich, derart, daß man sie aus den zu $n = 1$ und $n' = 1$ gehörigen Kurven einfach durch

Vergrößerung des Maßstabes im Verhältnis $1:n$ bzw. $1:n'$ erhält. Den Verlauf der Kurven zeigt Fig. 1. Die Fälle I und II unterscheiden sich nur durch den Maßstab in der Richtung der beiden Achsen.

Um nun über die Art der Abhängigkeit der in (19) genannten Frequenzen $\Omega_1$, $\Omega_2$, $\Omega_3$ und $\Omega_1'$, $\Omega_2'$, $\Omega_3'$ von $u'$ und $v'$ bzw. von $r$ und $\alpha$ einen Überblick zu gewinnen, zeichnen wir die Kurvenscharen

$$\Omega_1 = \text{const}, \quad \Omega_2 = \text{const}, \ldots \tag{25}$$

Da man diese Gleichungen, wie aus (8) und (14) hervorgeht, in der Form

$$r = \Omega_1 f_1(\alpha), \ldots$$

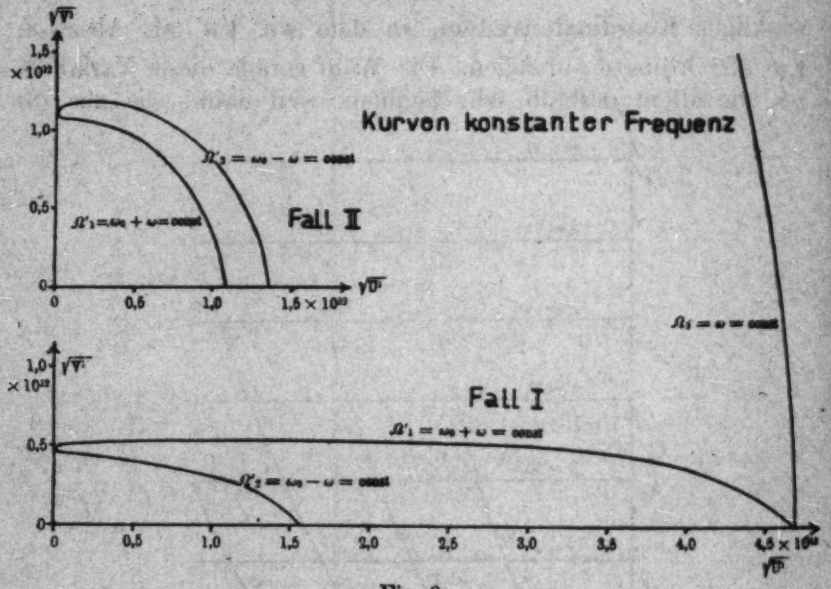



Fig. 2.

schreiben kann, sind auch hier alle Kurven einer Schar einander ähnlich, so daß man nur je *eine* Kurve zu konstruieren braucht. Der Maßstab der Kurven ist proportional den Werten $\Omega_1$, $\Omega_2$, .... Fig. 2 zeigt die Gestalt der Kurven.[1]) Diese hängt freilich von der durch die Trägheitsmomente bestimmten Größe $\beta$ ab. Doch verändert sich, solange $\beta < \frac{\pi}{4}$

1) Die Kurve $\Omega_3' = \text{const}$ ist nicht gezeichnet, weil sie mit der Kurve $\Omega_3 = \text{const}$ identisch ist.

ist, die Gestalt der Kurven nicht allzu sehr, während der Fall $\beta \geqq \frac{\pi}{4}$ für den Wasserdampf nicht in Betracht kommt. Die Figur gilt für *den* Wert von $\beta$, den wir später für das $H_2O$-Molekül berechnen werden.

Ein Vergleich dieser „Kurven konstanter Frequenz" (Fig. 2) mit den Grenzlinien der Elementargebiete (Fig. 1) ergibt, daß längs der Grenzlinien nicht bestimmte Frequenzen, sondern ganze Spektralintervalle vorkommen. Denn die Grenzlinien fallen nicht mit bestimmten Kurven konstanter Frequenz zusammen. Indessen erkennt man, daß zwischen den Geraden

$$g' = n' h$$

und je einer bestimmten Kurve

$$\Omega_1 = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \Omega_2' = \text{const}$$

eine Berührung stattfindet; sind $\Omega_1 = \omega_1$ und $\Omega_2' = \omega_2'$ diejenigen Kurven, die die Gerade $g' = h$ berühren, so sind, wie aus der oben erwähnten Proportionalität des Maßstabes mit $\Omega_1$ bzw. $\Omega_2'$ hervorgeht,

$$\Omega_1 = n' \omega_1 \quad \text{und} \quad \Omega_2' = n' \omega_2' \tag{26}$$

allgemein diejenigen Kurven, die die Geraden $g' = n' h$ berühren.

Fig. 3 zeigt die Grenzlinien der Elementargebiete zusammen mit diesen besonderen Kurven konstanter Frequenz für die Fälle I und II.

Diese Berührungen bedeuten, daß an den betreffenden Stellen der Ebene die Frequenz sich längs der Geraden $g' = \text{const}$ nicht ändert. Wir denken uns nun durch Parallelkurven zu den Grenzlinien schmale Streifen abgegrenzt und betrachten die Anzahl $N(\Omega)\, d\Omega$ derjenigen Moleküle, die in diese Streifen fallen und deren Frequenz $\Omega_1$ bzw. $\Omega_2'$ dem Spektralintervall $\Omega \ldots \Omega + d\Omega$ angehört. Dann ist offenbar $N(\Omega)$ für einen der durch (26) gegebenen Werte von $\Omega$ groß gegenüber seinem Werte für alle anderen $\Omega$.

Dasselbe ergibt in quantitativer Weise die Rechnung: Es sei $N_{n,n'}$ die Verteilungsdichte in dem durch die Quantenzahlen $n$ und $n'$ charakterisierten Elementargebiete. Ferner

seien $s_n$ und $s'_{n'}$ die von irgendwelchen Punkten aus gemessenen Bogenlängen der Kurven $g = n\,h$ und $g' = n'\,h$, und $d\,s_n$ und $d\,s'_{n'}$ diejenigen Bogenelemente dieser Kurven,

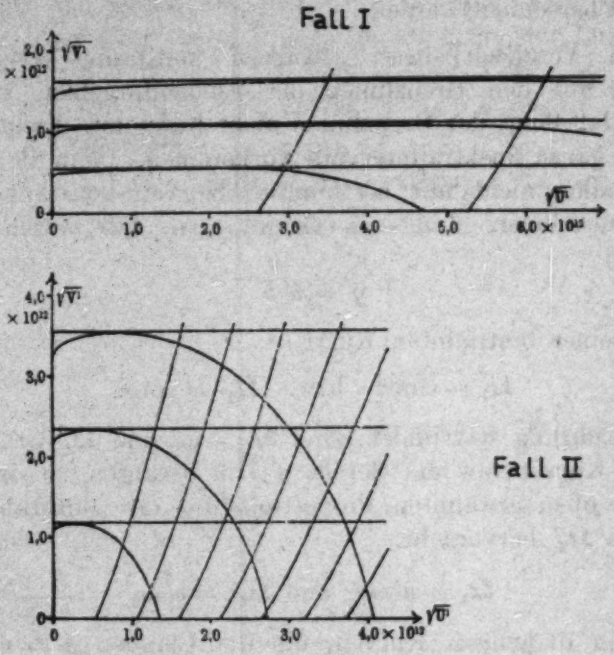



Fig. 3.

längs deren die Moleküle eine dem Intervalle $\Omega \ldots \Omega + d\,\Omega$ angehörende Frequenz besitzen. Dann ist

$$N(\Omega)\,d\,\Omega \sim \sum_n \sum_{n'} (N_{n,n'} + N_{n+1,n'})\,d\,s_n + (N_{n,n'} + N_{n,n'+1})\,d\,s'_{n'},$$

wo die Summation über alle Wertepaare $n$, $n'$ zu erstrecken ist, für die überhaupt die Frequenz $\Omega$ vorkommt. Es folgt

$$N(\Omega) \sim \sum_n \sum_{n'} \left( \frac{N_{n,n'} + N_{n+1,n'}}{\frac{d\,\Omega}{d\,s_n}} + \frac{N_{n,n'} + N_{n,n'+1}}{\frac{d\,\Omega}{d\,s'_{n'}}} \right).$$

Wo nun zwischen einer Kurve $\Omega = \text{const}$ und einer Geraden $g' = n'\,h$ eine Berührung stattfindet, ist

$$\frac{d\,\Omega}{d\,s'_{n'}} = 0,$$

d. h. nach (26) verschwinden die Größen

$$\frac{d\,\Omega}{d\,s_1'}, \quad \frac{d\,\Omega}{d\,s_2'}, \quad \frac{d\,\Omega}{d\,s_3'}, \quad \ldots$$

für

$$\Omega = \omega_1, \quad 2\,\omega_1, \quad 3\,\omega_1, \ldots$$

und für

$$\Omega = \omega_2', \quad 2\,\omega_2', \quad 3\,\omega_2', \ldots,$$

während die Größen

$$\frac{d\,\Omega}{d\,s_n}$$

niemals verschwinden. Es ergibt sich also, daß $N(\Omega)$ für die durch (26) charakterisierten Frequenzen unendlich groß wird.

Wenn nun Strahlung von dem Spektralintervall

$$\Omega \ldots \Omega + d\,\Omega$$

auf das Gas fällt, so wird sie mit denjenigen Molekülen, die eine in der Nähe von $\Omega$ gelegene Frequenz besitzen, in Energieaustausch treten. *Die* Moleküle, deren Frequenz kleiner als $\Omega$ ist, werden Energie aufnehmen, die Moleküle größerer Frequenz Energie abgeben. Im allgemeinen werden beide Arten von Molekülen denselben Elementargebieten angehören und daher in gleicher Menge vertreten sein. Die beiden Wirkungen, Energieaufnahme und -abgabe, werden sich also aufheben. Nur für die durch (26) bestimmten Werte von $\Omega$ wird, wie oben gezeigt wurde, eine beträchtliche Zahl von Molekülen der Frequenz $\Omega$ auf der Grenze zweier Elementargebiete liegen, so daß die Moleküle kleinerer und größerer Frequenz in verschiedene Elementargebiete fallen. Die Energie aufnehmenden Moleküle kleinerer Frequenz sind also in größerer Anzahl vorhanden als die Energie abgebenden Moleküle größerer Frequenz. Für die genannten Frequenzen wird demnach die Energieaufnahme der Moleküle überwiegen, d. h. *es wird Absorption eintreten.*

Wir gelangen also zu dem mit der Erfahrung übereinstimmenden Resultate, daß der Wasserdampf in der Hauptsache zwei Reihen von Absorptionsstreifen besitzen muß, deren Frequenzen die ganzzahligen Vielfachen $n'\,\omega_1$ und $n'\,\omega_2'$ zweier bestimmter Frequenzen $\omega_1$ und $\omega_2'$ sind. Da wir von den unendlichen Reihen der Gleichungen (17) nur die ersten Glieder berücksichtigt haben, müssen noch andere, aber weit schwächere Serien auftreten, die vielleicht eine Erklärung dafür bilden, daß die Beobachtung Abweichungen von den beiden Streifen-

serien ergibt.[1]) Doch ist es wohl verfrüht, die Rechnung auch für diese schwachen Serien durchzuführen.

Es fragt sich nun, ob sich die Hauptträgheitsmomente $J$, $K$, $L$ so bestimmen lassen, daß die Frequenzen $\omega_1$ und $\omega_2'$ die beobachteten Werte

$$\omega_1 = 2\pi \cdot 0{,}75 \cdot 10^{12},$$
$$\omega_2' = 2\pi \cdot 1{,}73 \cdot 10^{12}$$

annehmen und ob sich dabei für $J$, $K$, $L$ plausible Werte ergeben. Da sich die für $\omega$ und $\omega_0$ gefundenen Ausdrücke (8) und (14) nicht nach der von $J$, $K$, $L$ abhängigen Größe $\beta$ auflösen lassen, ist man auf etwas umständliche Näherungsrechnungen angewiesen. Es ergibt sich, daß in der Tat ein Wert $\beta$ existiert, für den

$$\frac{\omega_1}{\omega_2'} = \frac{0{,}75}{1{,}73}$$

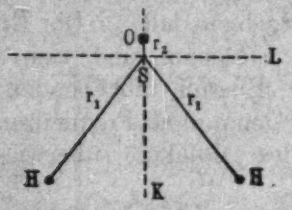
wird, und zwar

$$\beta = 11{,}4^0 .$$

Hieraus und aus den Einzelwerten von $\omega_1$ und $\omega_2'$ folgt dann

$$J = 3{,}94 \cdot 10^{-40}; \quad K = 1{,}99 \cdot 10^{-40}; \quad L = 1{,}95 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \text{ g}.$$

$K$ und $L$ sind also nur wenig voneinander verschieden. Da die Abstände der H-Atome vom O-Atom als gleich angenommen sind, lassen sich die Moleküldimensionen leicht aus den Hauptträgheitsmomenten berechnen. Man findet für die




Abstände der H-Atome vom Schwerpunkt $S$ des Moleküls

$$r_1 = 1{,}08 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und für den Abstand des O-Atoms von $S$

$$r_2 = 0{,}092 \cdot 10^{-8} \text{ cm} .$$

Andere Methoden zur Berechnung des Molekülradius liefern Werte von derselben Größenordnung; da diese Methoden

1) H. Rubens u. G. Hettner, l. c. p. 180.

meist auf der Annahme kugelförmiger Moleküle beruhen, ist eine genauere Übereinstimmung nicht zu verlangen. Nur ein von Sackur[1]) angegebener Wert für den mittleren Radius des $H_2O$-Moleküls

$$\varrho = \frac{2r_1 + r_2}{3}$$

ist zuverlässiger. Sackur berechnet die chemische Konstante des Wasserdampfes aus den Atomgewichten und dem mittleren Molekülradius und vergleicht den Wert mit der aus dem Gleichgewichte zwischen Eis und Wasserdampf experimentell gefundenen chemischen Konstanten. Er findet Übereinstimmung, wenn man

$$\varrho = 0{,}84 \,.\, 10^{-8} \text{ cm}$$

setzt. Aus den oben berechneten Werten von $r_1$ und $r_2$ ergibt sich

$$\varrho = 0{,}75 \,.\, 10^{-8} \text{ cm},$$

eine sehr befriedigende Übereinstimmung angesichts der Tatsache, daß Sackur zur Vereinfachung seiner Rechnung zwei Hauptträgheitsmomente des $H_2O$-Moleküls als einander gleich annimmt.

Zum Vergleich werde noch der Wert von $\varrho$ berechnet, zu dem die oben besprochene, weitergehende Fassung der Quantentheorie führt. In diesem Falle wird angenommen, daß die beiden Serien von Absorptionsstreifen durch die um die Achse der größten bzw. kleinsten Trägheit rotierenden Moleküle hervorgebracht werden. Für diese speziellen Bewegungen ($v' = 0$) folgen aus (24) die Formeln[2])

$$2\pi\sqrt{2Ju} = nh$$

oder für $n = 1$ und $u = \frac{1}{2} J \omega_1^2$

$$J = \frac{h}{2\pi\omega_1}$$

---

1) O. Sackur, Ann. d. Phys. **40.** p. 87. 1913; der Wert des Molekülradius findet sich auf p. 101.

2) Diese Formeln stimmen mit dem Ehrenfestschen, auch von Hrn. Eucken benutzten Ansatz

$$\tfrac{1}{2} J \Omega^2 = n \frac{h\nu}{2}$$

überein (P. Ehrenfest, Verh. d. D. Physik. Ges. **15.** p. 451. 1913; A. Eucken, l. c. p. 1159).

und entsprechend

$$L = \frac{h}{2\pi\omega_3'}.$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

$$J = 2{,}21 \cdot 10^{-40};\quad K = 1{,}25 \cdot 10^{-40};\quad L = 0{,}96 \cdot 10^{-40}\ \text{cm}^2\,\text{g},$$

und daraus folgt

$$\varrho = 0{,}56 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

ein Wert, der von dem Sackurschen viel stärker abweicht als der obige. Doch ist der Sackursche Wert wohl nicht sicher genug, um hieraus ein Argument zugunsten der Planckschen Fassung der Quantentheorie abzuleiten. Immerhin dürfte auf dem beschrittenen Wege eine Entscheidung zwischen den beiden Fassungen der Quantentheorie zu erwarten sein.

(Eingegangen 13. März 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Oberlin College Library
DEC 16 1918
Not to be Drawn

# ANNALEN
## DER
# PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 55. Heft 8.

DER GANZEN REIHE 360. BANDES 8. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 8 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 64 M.
Ausgegeben am 26. Juni 1918.

# Inhalt.


Seite

1. P. Martin. Der magnetooptische Kerreffekt bei ferromagnetischen Verbindungen. (Zweite Mitteilung.) . . . . . 561
2. Clemens Schaefer und Martha Schubert. Ultrarote Eigenfrequenzen der Nitrate . . . . . 577
3. Th. Wereide. Die Elektronentheorie der Metalle . . . . . 589
4. Curt Samson. Über ein Braunsches Rohr mit Glühkathode und einige Anwendungen desselben . . . . . 608



Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1918. № 8.

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 55.

## 1. *Der magnetooptische Kerreffekt bei ferromagnetischen Verbindungen*[1]; *von P. Martin.*

(Zweite Mitteilung.)

[Aus dem Bosscha-Laboratorium.]

In einem ersten Aufsatze[2]) habe ich Dispersionskurven des Kerreffektes für einige Mangan- und Eisenverbindungen mitgeteilt. Dabei ist hervorzuheben, daß der Verlauf dieser Kurven beinahe allgemein, wie es sich nunmehr auch mit neuerem Material bestätigt, ein algebraisches Maximum und ein Minimum zwischen oder nahe den Grenzen des sichtbaren Spektrums aufweist. In vorliegender Arbeit habe ich zunächst weitere Dispersionskurven bei Zimmertemperatur bestimmt und dann auch den Verlauf des Kerreffektes als Funktion der Temperatur für einige Substanzen bei einer bestimmten Wellenlänge untersucht. Von der Ermittlung von Dispersionskurven bei höheren Temperaturen konnte vorläufig abgesehen werden.

Dazu wurde das Material in Scheibchen von der nämlichen Größe wie die Stirnflächen der Polspitzen (V.), von 7 mm Durchmesser, geschnitten und mittels Gips in einer Messingfassung befestigt, die zugleich als Zwischenfutter zwischen den Polspitzen diente; die Bohrung des Gegenpols war rechteckig (2,5 × 4 mm). Das ganze System mit den Polspitzen war mittels Asbestscheibchen von den Polschuhen isoliert. Die Erhitzung erfolgte mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner; die Messung der Temperatur bis 360° durch ein nahe dem Spiegel eingebettetes Thermometer. Für höhere Temperaturen, bis 450°, wurde ein hochgradiges Stickstoffthermometer benutzt. Die recht erhebliche Korrektion für

1) Eine vorläufige Mitteilung erschien Versl. Kon. Akad. van Wet. Amst. **22**. p. 367. 1913.

2) P. Martin, Ann. d. Phys. **39**. p. 625. 1912.

den herausragenden Faden wurde besonders bestimmt und berücksichtigt.

Bei Regulierung der Flamme konnte die Temperatur bis auf ca. 5° konstant gehalten werden, was mir genügte. Um Oxydation bzw. „Anlauffarben" möglichst zu verhindern, wurde der Spiegel fortwährend mit Kohlensäure umspült, welche über $KMnO_4$, $SnCl_2$, $NaHCO_3$, $CaCl_2$ geleitet war.[1]) Einige Versuche bei niedriger Temperatur wurden angestellt, indem das System in Kohlensäureschnee eingebettet war. Übrigens war die Versuchsanordnung wesentlich dieselbe wie früher[2]), nur daß anstatt des kleinen Halbringes ein großer Vollringelektromagnet verwendet wurde, wobei alle untersuchten Spiegel sättigungsfähig waren, da das Höchstfeld hierbei auf 30—40 Kilogauss zu schätzen war.

Die Kalibrierung des benutzten geradsichtigen, lichtstarken Monochromators[3]) wurde aufs neue an mehreren Punkten mittels einer Quecksilberbogenlampe kontrolliert. Es wurde ausschließlich mit Bogenlicht beobachtet. Das Polarisationsazimut im reflektierten Lichte kann durch unsymmetrische Abblendung, verschiedene Größe der Halbschattenfelder, polarisierende Wirkung einer Ritzung bzw. des „Spiegelstriches" unter Umständen erheblich beeinflußt werden; aber es genügt, das Feld zur Fehlerelimination jedesmal zu kommutieren. Die beobachteten Werte wurden wegen der Faradaydrehung in der Luftstrecke korrigiert, und zwar auf Grund sorgfältiger Messungen an einem Spiegel aus Silber-Zinnlegierung mit blauem Lichte, welche allerdings an der Grenze der Versuchsfehler lagen; die Korrektion schien umgekehrt proportional $\lambda$ zu sein, da das Glied mit $\lambda^{-3}$ wenig ausmachte.[4]) Angesichts der meist recht geringen Drehungswerte konnte auch jetzt die Elliptizität nicht bestimmt werden.

Was das Material betrifft, so zeigte sich, daß auch pulverige Substanzen, mit oder ohne Bindemittel kompriemiert, sich zu massiven Pastillen verarbeiten lassen. Diese sind mehr oder weniger politurfähig. Vorliegende Arbeit bezweckt zu-

1) R. Siedentopf, Diss. Göttingen 1897. p. 8.
2) Vgl. auch St. Loria, Ann. d. Phys. 38. p. 889. 1912.
3) H. du Bois, Zeitschr. f. Instrumentenk. 31. p. 1. 1911.
4) L. H. Siertsema, Versl. Kon. Akad. van Wet. Amst. 7. p. 294, 1899.

nächst eine orientierende Übersicht über die magnetooptischen Eigenschaften neuer ferromagnetischer Substanzen. Das gilt namentlich für die Temperaturkurven, deren Bereich und Präzision noch erheblicher Ausdehnung bedürfen.

In den Tabellen bedeutet wie früher:

$\lambda$ die Wellenlänge des betrachteten Lichtes in $\mu\mu$;
$\Delta$ die in Millimetern an der Skala abgelesene doppelte Drehung bei Kommutierung des Stromes;
$\varepsilon$ die einfache Drehung in Minuten;
$\pm \delta\varepsilon$ der mittlere Fehler in Minuten bzw. in Prozenten;
$N$ die Anzahl der bei jeder Stromrichtung ausgeführten Ablesungen, welche je nach der Lichtstärke des Spiegels 10—30 betrug;
$t$ die Temperatur;
$\Theta_0$ die Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit schwindet.

Den Herren Geh. Rat G. Tammann-Göttingen, Prof. P. Weiss-Zürich, Prof. S. Hilpert-Bonn sowie der Fabrik Griesheim-Elektron bin ich für die freundliche Überlassung wertvollen Materials zu großem Danke verpflichtet.

**Binäre Manganverbindungen.**

*Manganarsenid* (MnAs, Hilpert[1]), $\Theta_0 = 45°$). Die Drehung im Gelb betrug ca. $-1{,}5'$ und schien im Orange zu schwinden.[2])

*Manganzinn* (Mn 65, Sn 35 = $Mn_4Sn$, Tammann, $\Theta_0 = 375°$). In der ersten Mitteilung stellte ich eine Dispersionskurve dar (l. c. Fig. 1); zwei Spiegel aus demselben Stücke ergaben gut übereinstimmende negative Drehungen zwischen $-1'$ und $-5'$. Nach 16 Monaten zeigte sich indessen keine merkliche Drehung und waren die Stücke auch nicht mehr ferromagnetisch; ihre zwischenzeitliche Minimaltemperatur läßt sich leider nicht angeben.

Zweistündige Erwärmung auf 100° brachte die Drehung auf ca. ein Zehntel des ursprünglichen Wertes zurück, woran mehrtägige Erhitzung auf 150° nichts mehr änderte. Frische Stücke, auf freundliche Veranlassung von Hrn. Geh. Rat Tammann hergestellt, ergaben später wieder Drehungen von der Ordnung einiger Minuten, welche aber je nach der spiegelnden Stelle

1) S. Hilpert u. Th. Dieckmann, Chem. Ber. 44. p. 2378. 1911.

2) Manganborid (MnB, $\Theta_0 = 450°$) untersuchte ich in meiner ersten Arbeit vergeblich; Mangancarbid ($Mn_4C$) und Manganphosphid (MnP, $\Theta_0 = 25°$) konnte ich leider nicht erhalten.

differierten; dementsprechend zeigten die Spiegel auch ungeätzt schon eine Mosaikfigur. Sie enthielten vielleicht auch $Mn_2Sn$. Es handelt sich hierbei wohl um Alterungs- bzw. Umwandlungsvorgänge, wie sie auch sonst bei Manganbronzen beobachtet wurden.[1]) Der ferromagnetische Zustand scheint beim Manganzinn nicht der stabilste zu sein, wodurch es für den vorliegenden Zweck weniger geeignet erscheint. An den übrigen Präparaten habe ich derartige Erscheinungen nicht wahrgenommen.

*Manganantimonid* (Mn 35, Sb 65 = MnSb nahezu, Tammann, $\Theta_0 = 265°$). Die Dispersionskurve ist in meiner ersten Arbeit (l. c. Fig. 2) dargestellt. Die Temperaturfunktion $\varepsilon = \varphi(t)$ gibt Tab. 1; und zwar bleibt bis ca. 60° die Drehung konstant, bei 80° kündigt sich schon eine Abnahme an, die sich weiter nahezu linear fortsetzt. Der Nullpunkt scheint sich bei 265° zu befinden.[2]) Nach einer ersten Erhitzung bis 205° und nachheriger Abkühlung stieg die Drehung wieder zum früheren Werte an, zeigte also keine thermische Hysterese. Eine zweite Erhitzung lieferte die beiden letzten Punkte bei 222° und 245°; bei weiterer Erhitzung wurde der Spiegel zerstört.

Tabelle 1.

$\varepsilon = \varphi(t)$ MnSb (gesättigt) $\lambda = 567\ \mu\mu$

| $N$ | $t$ | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm\,\delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 25° | −124,6 | −17,4′ | 0,05′ | 0,3 |
| 15 | 50— 60° | −125,0 | −17,5′ | 0,05′ | 0,3 |
| 15 | 97—103° | −113,5 | −15,9′ | 0,1′ | 0,6 |
| 10 | 145—155° | − 71,4 | −11,0′ | 0,2′ | 2,0 |
| 10 | 185—193° | − 49,3 | − 6,9′ | 0,2′ | 3,0 |
| 15 | 200—205° | − 40,7 | − 5,7′ | 0,05′ | 1,0 |
| 12 | 215—220° | − 27,8 | − 3,9′ | 0,1′ | 2,5 |
| 15 | 240—245° | − 14,3 | − 2,0′ | 0,1′ | 5,0 |

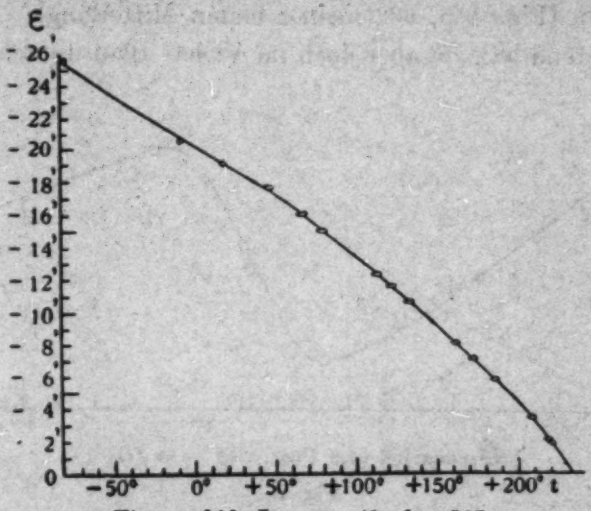
1) Vgl. E. Take, Habilitationschrift, Marburg 1911.

2) Über das Antimonid findet man Angaben bei F. Heusler, Verh. d. D. Physik. Ges. **5**. p. 219. 1903. — E. Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**. p. 850. 1905; Verh. d. D. Physik. Ges. **7**. p. 412. 1906; Chem. Ber. **40**. p. 1260. 1907. — S. R. Williams, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **55**. p. 1. 1907. — H. Fassbender, Verh. d. D. Physik. Ges. **10**. p. 203. 1908. — S. Hilpert u. Th. Dieckmann, Chem. Ber. **44**. p. 2833. 1911. — K. Honda, Ann. d. Phys. **32**. p. 1017. 1910. Letztere Arbeit aus dem hiesigen Laboratorium enthält auch sonst Angaben über magnetische Messungen an Manganverbindungen.

*Manganbismutid* (MnBi, $\Theta_0 = 370°$). Der Spiegel, dessen Dispersion ich seinerzeit bestimmte (l. c. Fig. 3) vertrug leider keine Erwärmung.

**Binäre Eisenverbindungen.**

*Eisencarbid I* (Cementit $Fe_3C$, Hilpert $\Theta_0 = 235°$). Als Umwandlungstemperatur fand Hr. Wologdin 180°, was nach seiner Versuchsanordnung eine untere Grenze darstellen kann. Sodann konstatierte Hr. Maurain bei hochgradigen Kohlen-




Eisencarbid; I $\varepsilon = \varphi(t)$ $\lambda = 567$

Fig. 1.

stoffstählen Unregelmäßigkeiten unterhalb 240°. Dies wurde bestätigt von den Herren Smith, White, Barker und Guild, die schließlich aus ihrem Stahl das Cementitpulver nach der Arnoldschen Methode herstellten[1]); der Stahl bildet dabei die Anode in einem Bade verdünnter Salzsäure. Dabei fanden sie in Feldern von der Ordnung 10 Gauss den Hauptabfall der Magnetisierung zwischen 200° und 240°.

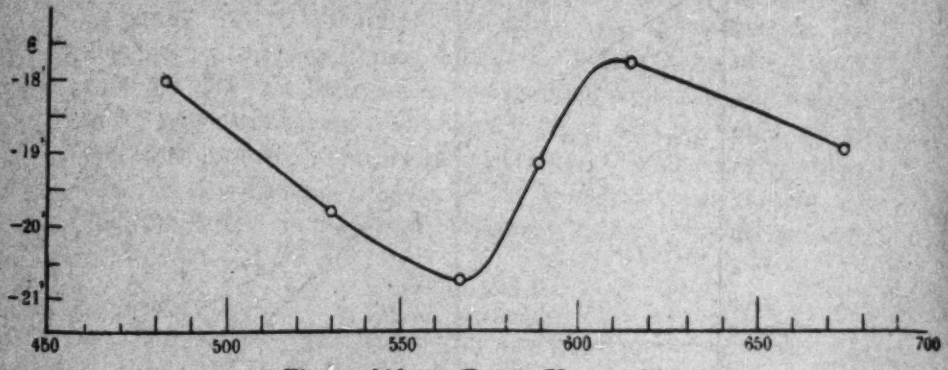
Es stand mir in erster Linie das mit $H_2SO_3$ geätzte Präparat I meiner ersten Mitteilung zur Verfügung. Fig. 1 stellt

1) M. Wologdin, Compt. rend. **148**. p. 776. 1909. — Ch. Maurain, Compt. rend. **150**. p. 779. 1910; Ann. de Chim. et Phys. (8) **20**. p. 372. 1910. — S. W. J. Smith, W. White, S. G. Barker u. G. Guild, Proc. Phys. Soc. London **24**. p. 62, 342. 1912 und **25**. p. 77. 1912. — I. O. Arnold, Journ. Iron & Steel Inst. **1**. p. 174. 1910.

die Temperaturkurve zwischen $-78°$ und $+220°$ dar. Die verlängerte Kurve schneidet die Abszissenachse bei 235° in Übereinstimmung mit den zuletzt angeführten anderweitigen Bestimmungen.

Von Hrn. Hilpert habe ich noch zwei verschiedene pulverförmige Cementite erhalten, die sich, trocken gepreßt, ziemlich gut polieren ließen. Es ist zu bemerken, daß beide ganz verschiedene Dispersionskurven ergaben, abweichend von denen der Probe I, welche übrigens untereinander ebenfalls differieren (Fig. 4 p. 632 meiner ersten Mitteilung).

Während letztere aber doch im Violett-Blau die maximale,




Eisencarbid (4,8 Proz.); II $\varepsilon = f(\lambda)$

Fig. 2.

im Grün-Gelb die minimale Drehung zeigen, haben sich bei den Präparaten II und III die Singularitäten der Kurven verschoben. Jedoch ergaben alle drei Cementite ziemlich starke negative Drehungen, die nun näher beschrieben seien:

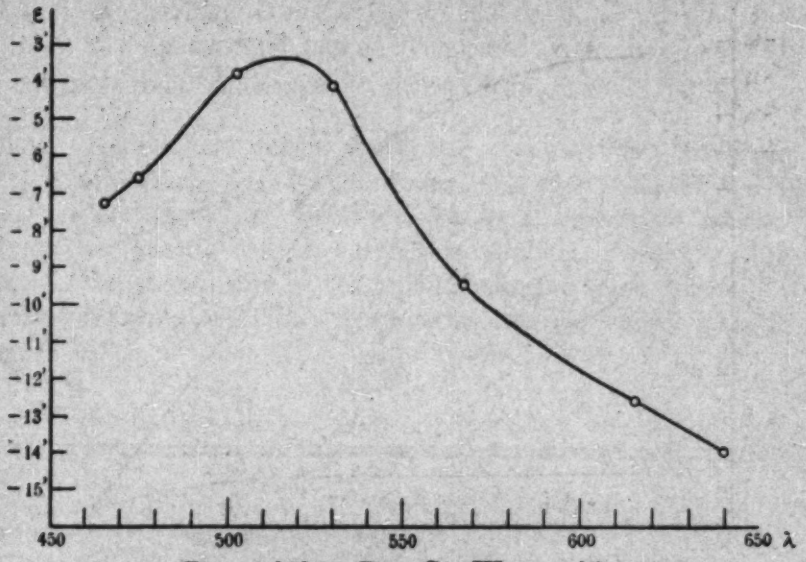
*Eisencarbid II* (4,8 Proz. C, ca. 20 Proz. freies Fe, Hilpert) zeigt eine starke Drehung (zwischen $-18'$ und $-21'$) mit numerischem Maximum im Gelb, Minimum im Orange-Rot (Fig. 2). Der Spiegel, der ausgeprägt gelb aussah, reflektierte das blaue Licht beinahe nicht, so daß es unmöglich war, mit kleineren Wellenlängen zu arbeiten als 488 $\mu\mu$.

Bei Erwärmung verlor schon gegen 80° die Oberfläche ihr Reflexionsvermögen. Nach erneutem Aufpolieren wiederholte sich dies, so daß von einer Bestimmung der Temperaturkurve abgesehen werden mußte.

*Eisencarbid III* (15 Proz. C, Hilpert, $\Theta = 183°$). Hier war die Drehung stets kleiner (zwischen $-4'$ und $-14'$) und zeigte ein numerisches Minimum im Blau-Grün. Mit dem ebenfalls gelblichen Spiegel konnten Messungen im Blau unterhalb 466 $\mu\mu$ nicht ausgeführt werden.

Die Dispersionskurve ist durch Fig. 3 gegeben.

Die Drehung nahm allmählich, oberhalb 110° nahezu linear, ab bis ca. 183°. Zuletzt verschwand die Deutlichkeit




Eisencarbid (15 Proz. C.); III $\varepsilon = f(\lambda)$

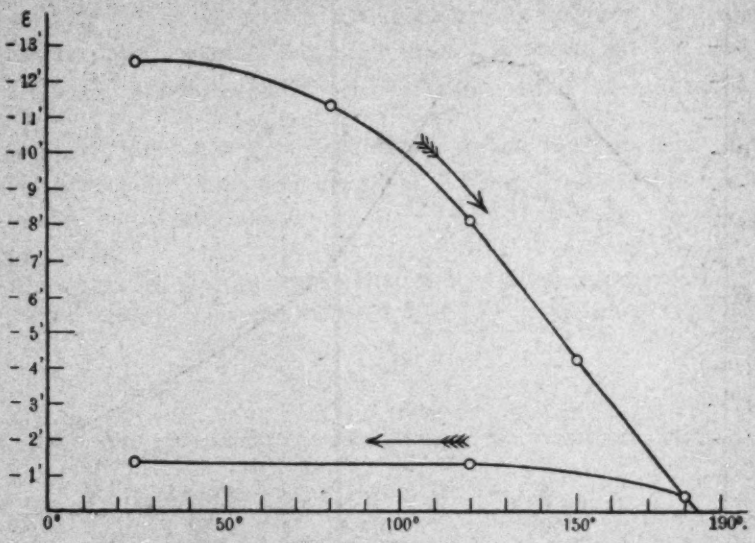
Fig. 3.

des reflektierten Bildes, und während der Erkaltung konnte nur eine kleine Drehung von 1,5′ mühsam wahrgenommen werden. Diese Beobachtung wurde zweimal wiederholt; indessen stellte sich nach leichtem Aufpolieren sofort wieder der Anfangszustand her, so daß hier an eine eigentliche thermische Hysterese kaum gedacht werden kann. Die Temperaturkurve ist durch Fig. 4 dargestellt.

Ihr Nullpunkt stimmt mit dem Wologdinschen überein. Nach Hrn. Hilpert enthält das Präparat III wahrscheinlich freie Kohle, daneben aber ein neues, kohlenstoffreicheres Carbid, möglicherweise $Fe_2C$ oder FeC. Nach alledem dürfte die Verschiedenartigkeit der hier gefundenen Ergebnisse daher rühren,

daß es sich um zwei oder gar drei verschiedene Carbide, bzw. um Gemische davon handelt, was vom metallurgischen Standpunkte aus von Interesse ist.

*Eisensilicium* (30 Atomproz. Si, Tammann, $\Theta_0 > 450°$), Konglomerat von Mischkristallen. Der gesättigte Mischkristall mit 33,3 Atomproz. Si hat die gleiche Zusammensetzung wie die Verbindung $Fe_2Si$, deren Existenz unentschieden bleibt.[1]) Das harte Material ließ sich vortrefflich polieren. Eine starke




Eisencarbid (15 Proz. C.); III $\varepsilon = \varphi(t)$ $\lambda = 615$

Fig. 4.

negative Drehung, fortwährend numerisch wachsend vom Violett bis Rot, und zwar ohne Singularität der Dispersionskurve, charakterisiert das Material (Tab. 2).

Die Drehung, die bei 80° schon etwas geringer ist, nimmt dann langsam nahezu linear bis 280° ab, darauf viel schneller und dürfte unweit 460° schwinden. Die Messungen sind wie folgt ausgeführt worden; bis 300° wurde allmählich erwärmt, und bei 340° fing der Spiegel an anzulaufen. Da die Anlauffarben sich nur langsam bilden, wurde das wieder neu aufpolierte Material möglichst rasch bis 305° erhitzt, wo ich

1) G. Tammann u. W. Guertler, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 47. p. 163. 1905.

Tabelle 2.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Eisensilicium (gesättigt) Tammann. $t = 18°$

| $N$ | $\lambda$ ($\mu\mu$) | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 435 | – 93,9 | –13,18′ | 0,04′ | 0,3 |
| 20 | 450 | –101,3 | –14,22′ | 0,04′ | 0,3 |
| 18 | 483 | –111,1 | –15,58′ | 0,03′ | 0,2 |
| 20 | 530 | –119,5 | –16,75′ | 0,02′ | 0,15 |
| 25 | 567 | –123,2 | –17,27′ | 0,01′ | 0,06 |
| 30 | 615 | –126,0 | –17,65′ | 0,01′ | 0,06 |
| 20 | 675 | –128,0 | –17,91′ | 0,02′ | 0,1 |
| 17 | 703 | –129,1 | –18,05′ | 0,03′ | 0,2 |

einige Kontrollmessungen ausführte, die sich den früheren gut anschlossen. Bei 400° indessen fing der Spiegel wieder an sich zu verfärben, wobei die Drehung allmählich wuchs. Trotzdem konnte ich die geringste erreichte Drehung auf ca. $-4'$ schätzen. Hier ist des Anlaufens wegen keine Rückkehrkurve bestimmbar. Die Temperaturkurve ist durch Tab. 3 gegeben.[1])

Tabelle 3.

$\varepsilon = \varphi(t)$ Eisensilicium (gesättigt) Tammann. $\lambda = 615\ \mu\mu$

| $N$ | $t$ | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 25° | –126,0 | –17,65′ | 0,01′ | 0,06 |
| 15 | 87° | –121,1 | –16,96′ | 0,02′ | 0,1 |
| 14 | 120° | –115,3 | –16,16′ | 0,02′ | 0,1 |
| 15 | 160° | –107,5 | –15,06′ | 0,03′ | 0,2 |
| 17 | 202° | –101,0 | –14,15′ | 0,04′ | 0,3 |
| 15 | 243° | – 92,8 | –12,99′ | 0,04′ | 0,3 |
| 20 | 295° | – 82,7 | –11,56′ | 0,02′ | 0,2 |
| 10 | 305° | – 75,4 | –10,6′ | 0,1′ | 1,0 |
| | 405° | – 28,0 | – 4,0′ | | |

*Ferrocobalt* ($Fe_2Co$, Weiss und von Freudenreich, $\Theta_0 = 987°$). Dieses Material wurde von den genannten Herren aus reinsten Metallen erschmolzen; eine 0,5 mm dicke Scheibe wurde auf den Polkern gelötet und aufpoliert. Die gleiche Substanz war von Hrn. Preuss[2]) untersucht und hat be-

1) Für Pyrrhotin ($\Theta_0 = 345°$) konnte eine Temperaturkurve nicht bestimmt werden, da der Spiegel keine Erwärmung vertrug.

2) A. Preuss, Diss. Techn. Hochschule Zürich 1912.

kanntlich einen um ca. 10 Proz. höheren Sättigungswert der Magnetisierung als reines Eisen. Dementsprechend zeigt es auch die höchste bis jetzt beobachtete Drehung. Die Kurve zeigt ein ausgeprägtes numerisches Minimum im Violett, wächst dann rasch im Grün, weniger im Rot, wo die maximale Drehung ca. $-34'$ beträgt. Die Dispersion verläuft ganz anders als bei Eisen oder bei Cobalt; für $\lambda = 675\ \mu\mu$ ist die Drehung dort bedeutend geringer als für die Legierung bzw. Verbindung.

Tabelle 4.

$\varepsilon = f(\lambda)$ $Fe_2Co$ (gesättigt) Weiss. $t = 18°$

| $N$ | $\lambda$ ($\mu\mu$) | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 435 | −156,3 | −22,11′ | 0,04′ | 0,2 |
| 25 | 458 | −153,2 | −21,67′ | 0,04′ | 0,2 |
| 30 | 475 | −155,6 | −22,00′ | 0,03′ | 0,25 |
| 10 | 503 | −170,0 | −24,05′ | 0,04′ | 0,15 |
| 25 | 530 | −189,8 | −26,85′ | 0,02′ | 0,08 |
| 20 | 567 | −211,7 | −29,94′ | 0,01′ | 0,03 |
| 25 | 615 | −223,9 | −31,69′ | 0,02′ | 0,06 |
| 20 | 675 | −235,6 | −33,33′ | 0,04′ | 0,12 |
| 25 | 695 | −239,6 | −33,89′ | 0,05′ | 0,15 |

Angesichts der sehr hohen Umwandlungstemperatur hatte die Ermittlung einer Temperaturkurve hier keinen Zweck.

*Ferronickel* ($Fe_2Ni$, Weiss und von Freudenreich).[1]) Dessen Dispersionskurve zeigt wieder den allgemeinen Typus indem sie ein numerisches Maximum im Gelb und ein Minimum im Rot aufweist (Tab. 5). Die Drehung dieser 34,5 Proz. Nickel enthaltenden Verbindung ist übrigens größer und der Kurvenverlauf ein anderer als bei den von Hrn. Loria[2]) untersuchten Nickeleisenlegierungen mit 25,4 und 27 bzw. 36 Proz. Nickel. Was die Temperaturkurve betrifft, so nimmt die Drehung von $-78°$ an bei Erwärmung erst langsam, dann schneller ab (Tab. 6). Infolge von Anlauffarben konnte ober-

1) Vgl. F. Hegg, Diss. Techn. Hochschule Zürich, 1910.

2) St. Loria, l. c. Tatsächlich verhält sich die Verbindung $Fe_2Ni$ anders und fällt in mancher Beziehung aus der übrigen Nickelstahlreihe heraus; vgl. S. Hilpert u. E. Colver-Glauert, Zeitschr. f. Elektrochemie 17. p. 760. 1911.

Tabelle 5.

$\varepsilon = f(\lambda)$ $Fe_2Ni$ (gesättigt) Weiss. $t = 18°$

| $N$ | $\lambda$ ($\mu\mu$) | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 435 | −125,3 | −17,56′ | 0,05′ | 0,25 |
| 15 | 483 | −141,9 | −19,88′ | 0,05′ | 0,25 |
| 20 | 530 | −154,8 | −21,69′ | 0,03′ | 0,15 |
| 18 | 567 | −160,9 | −22,55′ | 0,03′ | 0,14 |
| 13 | 589 | −159,1 | −22,29′ | 0,03′ | 0,14 |
| 18 | 615 | −145,2 | −20,30′ | 0,03′ | 0,15 |
| 20 | 640 | −133,0 | −18,61′ | 0,02′ | 0,11 |
| 20 | 675 | −138,1 | −19,33′ | 0,03′ | 0,15 |
| 20 | 703 | −142,9 | −20,00′ | 0,05′ | 0,25 |

Tabelle 6.

$\varepsilon = \varphi(t)$ $Fe_2Ni$ (gesättigt) Weiss. $\lambda = 567\ \mu\mu$

| $N$ | $t$ | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | − 78° | −131,7 | −18,46′ | 0,02′ | 0,1 |
| 20 | + 20° | −126,4 | −17,70′ | 0,02′ | 0,1 |
| 12 | + 88— 93° | −112,0 | −15,68′ | 0,04′ | 0,25 |
| 15 | +117—122° | −106,5 | −14,91′ | 0,03′ | 0,2 |
| 15 | +158−163° | − 96,0 | −13,44′ | 0,04′ | 0,3 |
| 17 | +200−205° | − 86,3 | −12,08′ | 0,03′ | 0,25 |
| 15 | +240—245° | − 74,8 | −10,47′ | 0,03′ | 0,3 |

halb 250° nicht weiter gemessen werden, wo die Drehung bis etwa auf die Hälfte abgenommen hatte.

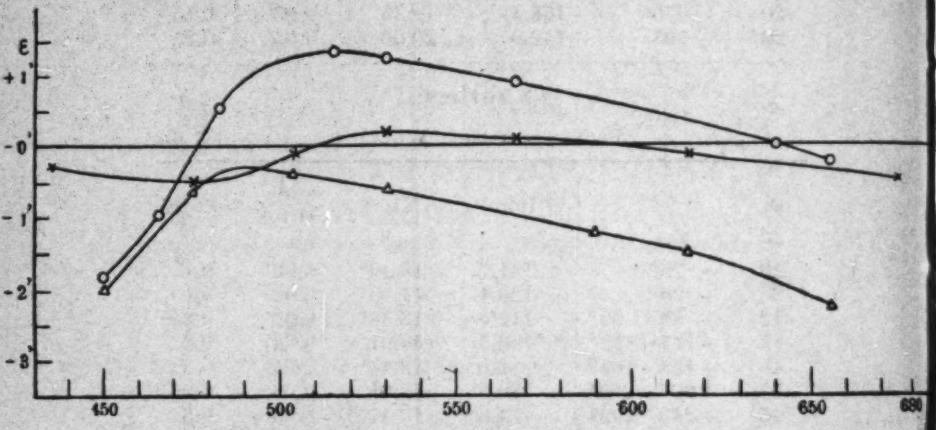
**Metaferritreihe.**

In diesen, teilweise von Hrn. Hilpert[1]) dargestellten, der chemischen Struktur nach dem Ferroferrit verwandten Verbindungen fungiert das Eisenoxyd bekanntlich als saurer Bestandteil und als Träger ferromagnetischer Eigenschaften. Sie sind in mancher Beziehung analog den Spinellen $R''R'''_2O_4$; die Kristallstruktur des $MgAl_2O_4$ sowie die des Magnetits wurde von Hrn. W. H. Bragg[2]) als wesentlich ähnlich der des Diamants festgestellt, sie gehören der 32. Kristallklasse höchster Symmetrie an.

1) S. Hilpert, Verh. d. D. Physik. Ges. 11. p. 293. 1909; Ber. d. D. Chem. Ges. 42. p. 2248. 1909.

2) W. H. Bragg, Phil. Mag. (6) 30. p. 305. 1915.

Ich verfügte über Calcium-, Ferro-, Ferri-, Cobalto-, Cupri- und Zinkferrit, welche sich alle mehr oder weniger magneto-optisch aktiv erwiesen. Sie sind im folgenden nach dem Atomgewichte des basischen Bestandteiles geordnet. Die meisten der eingeklammerten Umwandlungstemperaturen waren schon vorläufig von Hrn. Hilpert bestimmt und sind dann im hiesigen Laboratorium von Hrn. Morris Owen möglichst genau mittels Torsionswage und Thermoelement nachgeprüft worden; dabei wurde nur das schwache Feld eines Stahlmagnets benutzt.




× $CaOFe_2O_3$ △ $CoOFe_2O_3$ ○ $ZnOFe_2O_3$ $\varepsilon = f(\lambda)$

Fig. 5.

*Calciumferrit* ($CaO.Fe_2O_3$, Hilpert, $\Theta_0 = 156^0$). Das brüchige, ziemlich harte Material ließ sich gut polieren. Wahrscheinlich hatte Hr. Loria, als er dasselbe Präparat ohne Erfolg prüfte, zufällig bei solchen Wellenlängen operiert, wo die Drehung Null oder allzu gering war. Wohl bleibt sie im ganzen Spektrum sehr gering; doch gelang es mir, eine Kurve zu bestimmen. Sie gehört dem allgemeinen Typus an, mit einem algebraischen Minimum im Blau, Maximum im Grün, Nullstellen bei 510 $\mu\mu$ und 590 $\mu\mu$ (Fig. 5 × Punkte).

Für die Aufnahme einer Temperaturkurve war die Drehung zu klein.[1])

1) Das am Vesuv äußerst selten vorkommende Magnesioferrit ($MgO.Fe_2O_3$, regulär) soll ebenfalls ferromagnetisch sein, konnte indessen leider nirgends beschafft werden.

*Titanferrit* ($Ti_2O_3 . Fe_2O_3$, Ilmenit, regulär). Derselbe Spiegel, mit welchem Hr. Loria erfolglose Versuche anstellte, ergab mir ebensowenig ein Resultat; jedenfalls ist $\varepsilon < 0{,}1'$.

*Ferroferrit* ($FeO . Fe_2O_3$, Magnetitelektrode der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, $\Theta_0 > 500°$). Die Dispersionskurve hat (Tab. 7) eine ganz ähnliche Gestalt wie die von Hrn.

Tabelle 7.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Magnetitelektrode (gesättigt) Griesheim. $t = 18°$

| $N$ | $\lambda$ ($\mu\mu$) | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 435 | −20,6 | −2,91′ | 0,12′ | 4 |
| 20 | 450 | −17,9 | −2,53′ | 0,10′ | 4 |
| 20 | 466 | −15,4 | −2,17′ | 0,05′ | 2,5 |
| 15 | 483 | − 7,7 | −1.10′ | 0,06′ | 5,5 |
| 20 | 493 | − 3,0 | −0,43′ | 0,02′ | 4,5 |
| 15 | 503 | + 5,1 | +0,70′ | 0,04′ | 6 |
| 10 | 530 | +19,3 | +2,69′ | 0,08′ | 3 |
| 25 | 567 | +30,6 | +4,27′ | 0,01′ | 0,2 |
| 12 | 589 | +32,4 | +4,54′ | 0,05′ | 1 |
| 15 | 615 | +31,8 | +4,44′ | 0,03′ | 0,7 |
| 30 | 675 | +25,2 | +3,53′ | 0,02′ | 0,6 |
| 15 | 695 | +22,4 | +3,14′ | 0,10′ | 3 |
| 20 | 712 | +19,7 | +2,76′ | 0,15′ | 5,5 |

Loria für eine natürliche Oktaederfläche und für amorphes, kalziniertes $Fe_3O_4$ des Hrn. Weiss gefundenen Kurven. Nur blieben bei mir die maximalen $\pm$-Drehungen etwas kleiner. Die singulären Punkte der drei Kurven liegen wie folgt:

| Ferroferrit | Nullpunkt | Maximum |
|---|---|---|
| Natürl. Oktaeder . . . | 464 $\mu\mu$ | ca. 575 $\mu\mu$ |
| Amorph Kalziniert . . | 492 „ | „ 615 „ |
| Magnetit-Elektrode . . | 496 „ | „ 600 „ |

wobei die Lage des flachen Maximums selbstverständlich ziemlich unsicher bleibt. Die Übereinstimmung ist demnach viel besser als etwa bei den Cementitproben. Die Magnetitelektroden werden nach einem bisher unveröffentlichten Verfahren hergestellt. Nach Hrn. Wicht[1]) ist der Oxydulgehalt und damit die Dichte durchweg höher als bei den natürlichen

1) H. Wicht, Über Eisenoxyduloxyd-Elektroden, Berlin 1914.

Magnetiten (1 Molekül FeO auf 1 $Fe_2O_3$); er kann bis zu 10 Molekülen und darüber ansteigen.

Bei Erwärmung beginnt die Abnahme der Drehung schon vor 200° und setzt sich nahezu linear fort bis 480°; die geradlinige Verlängerung der Kurve trifft die Abszissenachse bei ca. 510° (Tab. 8). Der Punkt bei 200° ist bei der Abkühlung

Tabelle 8.

$\varepsilon = \varphi(t)$ Magnetitelektrode (gesättigt) Griesheim. $\lambda = 589\ \mu\mu$

| $N$ | $t$ | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 20° | +32,4 | +4,54′ | 0,05′ | 1 |
| 17 | 135—140° | +31,5 | +4,40′ | 0,03′ | 0,7 |
| 15 | 200—205° | +27,9 | +3,91′ | 0,05′ | 1,3 |
| 20 | 305—310° | +18,0 | +2,52′ | 0,04′ | 1,6 |
| 15 | 425—430° | + 7,3 | +1,02′ | 0,05′ | 5 |

aufgenommen worden, und bei Zimmertemperatur stimmten die Drehungen vor und nach der Erhitzung überein; eine Oxydation mit ihrer Erzeugung von Anlauffarben ist hier eben nicht zu befürchten. Es ist das ein Vorzug sämtlicher Metaferrite.

*Ferriferrit* ($Fe_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$, Martit, Pseudomorphose nach oktaedrischem Magnetit, von Twin Peaks, Utah).

Diese Umschreibung folgt der Auffassung des Hrn. Hilpert (l. c. p. 2256), wonach bei magnetischem Eisenoxyd der basische und saure Charakter derselben Substanz in einem Molekül vereint auftritt. Freilich ist es auch denkbar, daß die immerhin recht geringe Aktivierung des sauren Bestandteiles durch beigemischte basische Fremdoxyde im Mineral zustande kommt. Wie dem auch sei, es gelang mir an einer polierten Fläche eine winzig kleine positive Drehung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Sie wächst etwas gegen das Blaue und scheint schließlich ein wenig nach Rot zu abzunehmen; die Kurvengestalt ist freilich sehr unsicher (Tab. 9).

Die Bestimmung einer Temperaturkurve war bei diesen geringen Drehungen ausgeschlossen.

*Ferriferrit* ($Fe_2O_3$, $2Fe_2O_3$, Hämatit, hexagonal, von Elba, $\Theta_0 = 645°$). Das gleiche wie oben gilt für den natürlichen Eisenglanz[1]); an einem schönen Kristalle war ein Spiegel

1) T. Kunz, Neues Jahrb. f. Mineral. usw. p. 86. 1907 bestimmte für einfachen normalen Hämatit $\Theta_0 = 645°$; die optischen Konstanten ermittelte G. Försterling l. c. Beil. 25. p. 344. 1907.

Tabelle 9.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Martit (gesättigt) Twin Peaks. $t = 18°$

| $N$ | $\lambda$ ($\mu\mu$) | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 466 | +3,4 | +0,45′ | 0,05′ | 11 |
| 20 | 503 | +1,7 | +0,22′ | 0,04′ | 18 |
| 15 | 530 | +0,8 | +0,10′ | 0,03′ | 33 |
| 25 | 567 | +1,3 | +0,18′ | 0,03′ | 11 |
| 18 | 615 | +0,6 | +0,08′ | 0,03′ | 37 |
| 30 | 640 | +0,6 | +0,08′ | 0,03′ | 37 |

parallel der Hauptachse geschliffen, an dem Hr. Loria nur konstatierte, daß die Drehung weniger als 0,2′ betragen müsse. Angesichts des positiven Ergebnisses beim Martit konnte man nun fragen, ob die Drehung beim Hämatit sich vielleicht doch auch meßbar erweisen würde. In der Tat bewegt sie sich gerade um jenen Grenzwert und ist ebenfalls positiv. Die Zunahme gegen Violett scheint weniger akzentuiert als beim Martit, indessen darf auf den genauen Kurvenverlauf kaum Gewicht gelegt werden (Tab. 10).

Tabelle 10.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Hämatit (gesättigt) Elba. $t = 18°$

| $N$ | $\lambda$ ($\mu\mu$) | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm\delta\,\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 450 | +2,1 | +0,27′ | 0,1′ | 37 |
| 20 | 483 | +0,8 | +0,10′ | 0,05′ | 50 |
| 18 | 530 | +1,0 | +0,14′ | 0,02′ | 14 |
| 20 | 580 | +0,7 | +0,09′ | 0,01′ | 11 |
| 30 | 648 | +0,9 | +0,13′ | 0,03′ | 23 |

An einem tadellos reflektierenden Spiegel parallel der Basis konnte absolut keine Drehung konstatiert werden, wie auch Hr. Loria fand. Die Basis ist demnach eine „ferromagnetische Ebene". Von einer Ermittlung der Temperaturkurve konnte auch hier keine Rede sein.

*Cobaltoferrit* ($CoO \cdot Fe_2O_3$, Hilpert, $\Theta_0 = 520°$). Das Material, ein schwarzes Pulver, ergab zu einer Pastille gepreßt, einen genügend reflektierenden Spiegel. Die Drehung verläuft im ganzen Spektrum negativ, und zwar erreicht sie ein numerisches Minimum im Blau-Grün (vgl. Fig. 5, $\Delta$ Punkte).

Bis 250° habe ich keine Abnahme in der Drehung beob-

achten können; bei höherer Erhitzung wurde die spiegelnde Fläche zerstört.

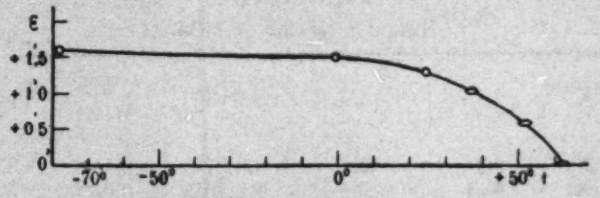
*Cupriferrit* ($CuO \cdot Fe_2O_3$, Hilpert, $\Theta_0 = 420°$). Die Dispersionskurve bestimmte Hr. Loria (l. c. p. 897). Bei Erwärmung bleibt die Drehung unverändert bis 200° und nimmt erst langsam, dann etwas schneller ab bis 420°, wo sie schwindet. Bei Abkühlung kehrte sie zum ersten Anfangswerte zurück (Tab. 11).

Tabelle 11.

$\varepsilon = \varphi(t)$ Cupriferrit (gesättigt) Hilpert. $\lambda = 475\ \mu\mu$

| $N$ | $t$ | $\Delta$ (mm) | $\varepsilon$ (Min.) | $\pm \delta\varepsilon$ (Min.) | Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 25° | +12,8 | +1,75′ | 0,03′ | 2 |
| 20 | 212—217° | +12,5 | +1,71′ | 0,02′ | 1 |
| 15 | 280—287° | +11,5 | +1,51′ | 0,03′ | 2 |
| 15 | 347—353° | + 6,7 | +0,91′ | 0,04′ | 4 |
| 15 | 385—393° | + 3,4 | +0,50′ | 0,04′ | 8 |
| 20 | 410—415° | + 1,0 | +0,16′ | 0,03′ | 19 |

*Zinkferrit* ($ZnO \cdot Fe_2O_3$, Franklinit, regulär, von Franklin Furnace, New Jersey, $\Theta_0 = 62°$). Im Spektrum wechselt die




Franklinit $\varepsilon = \varphi(t) \cdot \lambda = 515$

Fig. 6.

Drehung zweimal ihr Vorzeichen, so daß sie im Grün positiv verläuft, negativ an beiden Enden. Die Nullpunkte befinden sich bei 477 $\mu\mu$ und 640 $\mu\mu$. Übrigens deutet der Kurvenverlauf auf ein Minimum im Ultraviolett (Fig. 5, o Punkte).

Die Drehung nimmt von 0° an rasch ab und schwindet zwischen 60° und 65°, während die Temperaturkurve bei Abkühlung bis −78° nur noch wenig ansteigt (Fig. 6). In Übereinstimmung hiermit fand Hr. Wologdin den Umwandlungspunkt 61°.

(Eingegangen 12. Februar 1918.)

## 2. *Ultrarote Eigenfrequenzen der Nitrate;* *von Clemens Schaefer und Martha Schubert.*

(Mit Unterstützung der Jubiläumsehrengabe der Provinz Schlesien.)

§ 1.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die im Spektralbezirk von 1 bis 20 $\mu$ liegenden Streifen selektiver Reflexion von zahlreichen Karbonaten und Sulfaten in natürlichem und polarisiertem Lichte bestimmt. Die vorliegende Arbeit bringt eine Fortsetzung dieser Messungen, indem hier für die Nitrate dasselbe geleistet wird. Allerdings ist die Zahl der untersuchten Stoffe hier wesentlich geringer als früher; wir konnten uns in guter Beschaffenheit nur folgende Nitrate besorgen: $NaNO_3$, $KNO_3$, $RbNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ sowie $HgNO_3 + 1\,H_2O$.

Diese Beschränkung im Material fällt indessen nicht so schwer ins Gewicht, da die zu ziehenden Schlüsse zum Teil derselben Art sind wie bei den früher untersuchten Substanzen, anderseits hat Pfund[2]) ebenfalls einige Nitrate untersucht, allerdings nicht im kristallisiertem Zustande; doch bilden seine Ergebnisse eine wünschenswerte Ergänzung unseres Versuchsmaterials. Pfund hatte folgende Substanzen zu seiner Verfügung: $Mg(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, $Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, $NH_4NO_3$, $Ca(NO_3)_2 + 4\,H_2O$, $AgNO_3$, $KNO_3$. Er fand bei ihnen je ein Maximum bei ungefähr 7,45 $\mu$ (bei Kalisalpeter bei 7,05$\mu$); polarisiertes Licht konnte er nicht verwenden, da, wie schon erwähnt, die meisten seiner Substanzen nicht in kristallisiertem Zustande vorlagen.

Der Grund, weshalb wir zunächst die Nitrate untersucht haben, ist folgender: Natriumnitrat (Natronsalpeter) und Kaliumnitrat (Kalisalpeter) haben außerordentliche Ähnlichkeit in der Kristallstruktur mit bzw. Kalkspat und Aragonit: Natrium-

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 50. p. 283. 1916.
2) A. H. Pfund, Astrophysical Journal 24. p. 19. 1906.

nitrat und Kalkspat sind hexagonal-hemiedrisch und kristallisieren in Rhomboedern mit fast gleichen Kantenwinkeln; entsprechendes gilt für die rhombischen Kristalle Kaliumnitrat und Aragonit. Die Ähnlichkeit ist so groß, daß manche Mineralogen die genannten Kristalle für paarweise isomorph erklären. Auch die Herren Bragg[1]) finden bei ihrer Analyse der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen außerordentlich große Übereinstimmung mit Kalkspat und Natronsalpeter. Auch das optische Verhalten des letzteren im sichtbaren Gebiete unterstützt die Annahme, indem Natronsalpeter eine Doppelbrechung von derselben Größenordnung wie der Kalkspat besitzt, eine Tatsache, auf die sich bekanntlich langjährige Versuche stützten, für optische Zwecke statt des selten werdenden Kalkspates Natriumnitrat zu verwenden. Es lag also die Frage nahe, ob auch im Ultraroten sich eine starke Analogie zwischen Nitraten und Karbonaten bemerklich machen würde.

Unsere später eingehend zu besprechenden Resultate im natürlichen Lichte haben in der Tat wiederum große Ähnlichkeiten zwischen den beiden Gruppen ergeben; dagegen enthüllt die genauere Untersuchung im polarisierten Lichte doch tiefgehende, nach den bisherigen Ergebnissen unerwartete Unterschiede im Verhalten zwischen Karbonaten und Nitraten.

§ 2 enthält die Messungen im natürlichen, § 3 diejenigen im polarisierten Lichte, § 4 endlich die Ergebnisse und ihre Diskussion. Wegen der Versuchsordnung genügt es, auf unsere frühere Abhandlung zu verweisen.

## § 2. Messungen im natürlichen Lichte.

### 1. Natriumnitrat ($NaNO_3$).

Von $NaNO_3$ standen uns mehrere Kristalle zur Verfügung, die sämtlich von Hrn. Dr. L. Wulff, Parchim, Mecklenburg, nach einem ihm eigentümlichen Verfahren hergestellt waren. Insbesondere hatte derselbe uns ein großes schönes Rhomboeder von etwa 6 cm Kantenlänge freundlichst geliehen, doch konnten wir dasselbe nicht zerschneiden, ohne Gefahr zu laufen, den ganzen Kristall zu zerstören. Glücklicherweise hatten wir noch

1) W. H. Bragg u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystal-Structure; London 1916, 2. Auflage, p. 112ff.

eine Reihe kleinerer, weniger guter Kristalle, die gleichfalls Hr. Dr. Wulff vor etwa 20 Jahren hergestellt hat und die uns von der Firma C. Zeiss freundlichst überlassen wurden. An diesen sind die meisten Messungen angestellt worden; allerdings gelang es nicht, sie vollkommen befriedigend zu polieren, weil sie nach der Bearbeitung, die die Firma Voigt & Hochgesang in Göttingen besorgte, auf dem Transport stets durch Feuchtigkeit litten, so daß die an ihnen gemessenen Werte des Reflexionsvermögens nur *relativ* als richtig anzusehen sind. Da indessen der zuerst erwähnte große Kristall vollkommen plane glänzende natürliche Flächen hatte, die viel weniger durch Feuchtigkeit litten als die der anderen Kristalle, so haben wir an diesem Exemplare an einigen Stellen des Spektrums die absoluten Werte des Reflexionsvermögens und in entsprechendem Verhältnis alle an den schlechteren Exemplaren gemessenen Werte erhöht.

Es ergab sich, daß das Reflexionsvermögen an einer natürlichen Fläche des Rhomboeders drei deutlich erkennbare Maxima aufwies, von denen das kurzwelligste eine Intensität etwa 40 Proz. hat. Die ungefähren Wellenlängen sind:

$$\lambda_1 = 7{,}12\ \mu,$$
$$\lambda_2 = 12{,}04\ \mu,$$
$$\lambda_3 = 14{,}44\ \mu.$$

Eine genauere Angabe der Wellenlängen läßt sich erst in § 3 geben nach Untersuchung im polarisierten Lichte; das gesamte Verhalten ist aus Kurve *a* in Fig. 1 zu ersehen, in der, wie in allen folgenden, das Reflexionsvermögen in Prozenten als Ordinaten, die Wellenlängen in $\mu$ als Abszissen aufgetragen sind. Natriumnitrat ist unseres Wissens hier zum ersten Male untersucht worden.

Man erkennt bereits hier die große Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Kalkspats bzw. der Karbonate überhaupt, die gleichfalls drei Maxima in ähnlichen Spektralgegenden (bei ungefähr 6,5 $\mu$, 11 $\mu$ und 14 $\mu$) aufweisen. Nur liegen die entsprechenden Maxima der Karbonate bei etwas kleineren Wellenlängen — gleiches Metall in beiden Fällen vorausgesetzt —, was sich leicht durch den Umstand erklärt, daß das Atomgewicht des Stickstoffs größer als das des Kohlenstoffes ist.

### 2. Kaliumnitrat ($KNO_3$).

Von $KNO_3$, das im rhombischen Systeme kristallisiert, erhielten wir einige gut ausgebildete Kristalle aus der Sammlung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Breslau, wofür wir dem Direktor desselben, Hrn. Geh. Rat Gadamer, zu Dank verpflichtet sind. Es gelangte ein Schnitt zur Untersuchung, der die Achsen a und c, d. h. die Achsen des größten und kleinsten Brechungsexponenten enthielt. Aus bekannten Gründen (Eliminierung der sogenannten Spektrometerpolarisation) bildeten die Achsen Winkel von 45° mit der Einfallsebene. Die Politur, die der Kristall annahm, war nicht besonders gut; es sind also zweifellos die aus Fig. 1, Kurve *b* zu entnehmenden Werte des Reflexionsvermögens nur als untere Grenzen für die wahren Werte desselben zu betrachten. Jedoch erkennt man mit völliger Sicherheit wieder drei Maxima bei den ungefähren Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 7{,}18\ \mu,$$
$$\lambda_2 = 12{,}25\ \mu,$$
$$\lambda_3 = 15{,}14\ \mu.$$

Das erstere der drei Maxima hat schon Pfund in seiner zitierten Arbeit (bei 7,05 $\mu$) gefunden. Wir halten die Pfundsche Wellenlängenangabe für zu klein. Die beiden andern Maxima sind zuerst von uns gemessen.

### 3. Rubidiumnitrat ($RbNO_3$).

Gute Kristalle von Rubidiumnitrat konnten wir nicht erhalten; Hrn. Goldbach gelang es nur, lange dünne Nadeln herzustellen, die für unsere Zwecke unbrauchbar waren. Wir haben daher den Ausweg benutzt, das Kristallpulver, das von der Chemischen Fabrik Dr. F. A. Basse, Breslau, stammte, in einer Form zu festen Pastillen zu pressen, die nachträglich, wenn erforderlich, auf Hochglanz poliert wurden. Zu diesem Zwecke benutzten wir einen Hohlzylinder aus Stahl von 2,95 cm innerer und 7,48 cm äußerer Weite, in dem fest anschließend ein gut eingeschliffener Stempel sich bewegen konnte. Der Hohlzylinder wurde auf eine Spiegelglasplatte gestellt, mit dem Kristallpulver gefüllt, dann der Stempel aufgesetzt und schließlich das Ganze einem hohen Drucke (bis zu 1000 Atmosphären)

ausgesetzt.[1]) So erhielten wir schöne brauchbare Flächen. Wir fanden auf diese Weise, daß Rubidiumnitrat gleichfalls drei Maxima an fast den nämlichen Stellen des Spektrums besitzt, nämlich bei ungefähr:

$$\lambda_1 = 7{,}24\ \mu,$$
$$\lambda_2 = 12{,}32\ \mu,$$
$$\lambda_3 = 15{,}24\ \mu.$$

Kurve *c* der Fig. 1 zeigt den spektralen Verlauf des Reflexionsvermögens.

#### 4. Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$.

Strontiumnitrat kristallisiert ohne Kristallwasser regulär und mit 5 Molekülen Wasser im monosymmetrischen System. Letzteres ist in der Literatur als „Sénarmontsches Salz" bekannt. Es wäre uns sehr wichtig gewesen, beide Kristallformen des Strontiumnitrats untersuchen zu können, weil hier die Möglichkeit vorgelegen hätte, einen sich aus der allgemeinen Gittertheorie ergebenden Satz über die mögliche Zahl der Eigenschwingungen[2]) wenigstens in einem Spezialfalle exakt zu prüfen. Die von Hrn. Goldbach hergestellten Kristalle mit vier Molekülen Wasser kamen jedoch trotz mehrfach wiederholter Versuche stets vollkommen verwittert in unsern Besitz, so daß wir vorläufig darauf verzichten mußten, unsere Absicht auszuführen und also gezwungen waren, uns auf das reguläre Salz zu beschränken. Von diesem hatten wir einige schöne Kristalle zur Verfügung, aus denen geeignete Stücke herausgeschnitten und zu einer größeren Platte zusammengekittet wurden. Die Messung des Reflexionsvermögens ergab wiederum drei Maxima bei den ungefähren Wellenlängen (vgl. Kurve *d*, Fig. 1):

$$\lambda_1 = 7{,}28\ \mu,$$
$$\lambda_2 = 12{,}36\ \mu,$$
$$\lambda_3 = 15{,}36\ \mu.$$

Die Substanz wurde anscheinend von uns zum ersten Male untersucht.

---

1) In einer Presse, die im Werkzeugmaschinenlaboratorium der hiesigen Techn. Hochschule aufgestellt ist. Hrn. Dr. Wasserberger, der uns die Benutzung gestattete und uns überhaupt das größte Entgegenkommen bewies, sind wir zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

2) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, B. G. Teubner, 1915, p. 71 ff.

### 5. Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$.

Baryumnitrat kristallisiert ebenfalls regulär und stand uns in einigen großen Exemplaren zur Verfügung, die von Hrn. Goldbach hergestellt waren. Die Messungen ergaben

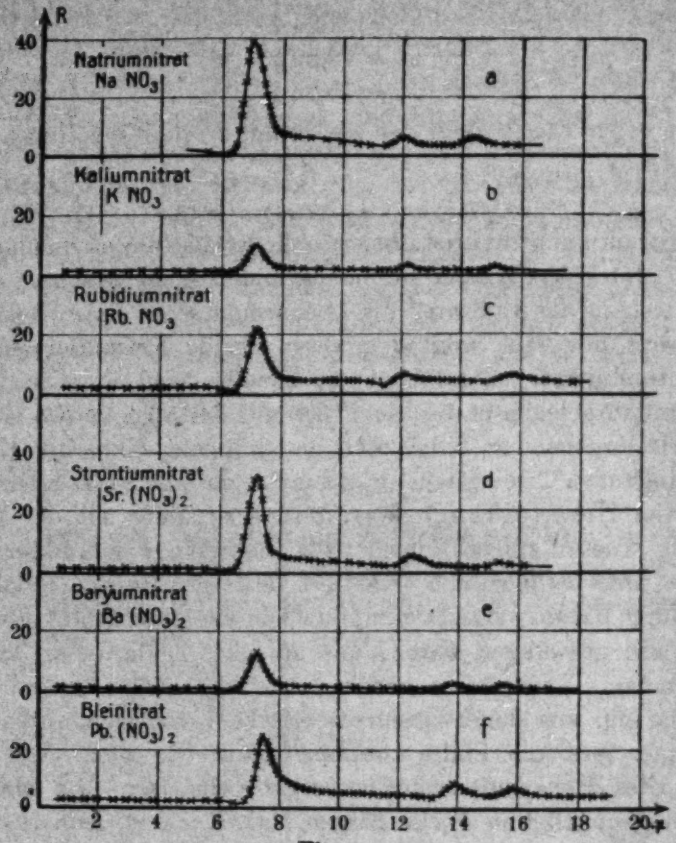



Fig. 1.

für die auch hier auftretenden drei Maxima die angenäherten Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 7{,}3\ \mu,$$
$$\lambda_2 = 13{,}74\ \mu,$$
$$\lambda_3 = 15{,}58\ \mu.$$

Kurve *e* Fig. 1 veranschaulicht den spektralen Verlauf.

### 6. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$.

Bleisalpeter kristallisiert regulär und stand uns in einem Oktaeder von etwa 7 cm Kantenlänge zur Verfügung, der

Kristall war ebenfalls von Goldbach hergestellt. Ein Schnitt gelangte zur Untersuchung und lieferte folgende drei Wellenlängen für die Reflexionsmaxima:

$$\lambda_1 = 7{,}72\ \mu,$$
$$\lambda_2 = 13{,}94\ \mu,$$
$$\lambda_3 = 15{,}92\ \mu.$$

Kurve *f* Fig. 1 stellt die Resultate dar.

7. Quecksilbernitrat $HgNO_3 + 1\,H_2O$.

Das rhombische $HgNO_3 + 1\,H_2O$ war wieder von Hrn. Goldbach hergestellt, die Kristalle waren ziemlich klein, und so wurden Schnitte beliebiger Orientierung hergestellt und auf einer Glasplatte zusammengekittet. Die Politur war nicht besonders gut, da diese Kristalle, namentlich nach dem Schleifen, starke Neigung zur Verwitterung zeigen. Auf diesen Punkt, der hier von besonderem Interesse ist, kommen wir weiter unten zurück. Die erhaltenen Reflexionswerte sind ihrem absoluten Werte nach zu klein, man erkennt aber deutlich aus Fig. 2 das Auftreten dreier Maxima an den Stellen

$$\lambda_1 = 8{,}06\ \mu,$$
$$\lambda_2 = 12{,}50\ \mu,$$
$$\lambda_3 = 15{,}92\ \mu,$$

*sowie eine vierte Eigenschwingung bei*

$$\lambda_4 = 10{,}08\ \mu.$$

Während die drei Wellenlängen $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ offensichtlich den bisher gefundenen drei Maximis der übrigen Nitrate entsprechen,

Quecksilbernitrat. $HgNO_3 + 1H_2O$.

Fig. 2.

ist das Auftreten der vierten zunächst außerordentlich merkwürdig. Denn wenn man sie gleichfalls der $NO_3$-Gruppe zuschreiben müßte, so würde das ja nicht weniger besagen, als daß diese ihren

Charakter ganz verändern kann, je nach der Verbindung, in die sie eintritt. Dies würde in völligem Gegensatze zu den Erfahrungen bei den Karbonaten und Sulfaten stehen.

Indessen eröffnet sich eine einfache Erklärung durch Vergleich mit den Karbonaten. Zwar die gewöhnlichen Karbonate zeigen nicht Analoges, wie eben noch betont, wohl aber die *basischen* Karbonate, von denen wir in unserer ersten Arbeit Malachit und Azurit untersucht haben. Auch dabei schiebt sich nämlich zwischen das erste und zweite der normalen Maxima ein neuer Streifen selektiver Reflexion (der komplex sein kann) ein. Es lag daher der Gedanke sehr nahe, ob nicht unser Quecksilbernitrat in Wirklichkeit ein basisches Nitrat war, im Gegensatz zu unserer obigen Bezeichnung. Indessen ergab die kristallographische Untersuchung unzweideutig, daß ihm die Formel $HgNO_3 + 1H_2O$ zukommt, daß wir es also *nicht* mit einem basischen Nitrate zu tun haben. *Dennoch ist die oben ausgesprochene Vermutung richtig*; der scheinbar vorhandene Widerspruch löst sich durch die Tatsache, daß unser Hg-Nitrat sich leicht zersetzt und *an der Oberfläche sich automatisch basisches Quecksilbernitrat bildet.* Man erkennt dies schon äußerlich daran, daß der anfangs farblose Kristall an der Oberfläche gelblich wird und dann verwittert. Dieser Prozeß setzt unmittelbar nach dem Polieren ein, und da wir die Kristalle erst tagelang nach dem Polieren erhielten, hatte sich bei ihm stets auf der Oberfläche basisches Nitrat gebildet. Es wäre interessant, den Bildungsprozeß des basischen Nitrates durch Reflexionsmessungen zu kontrollieren, die unmittelbar nach der Politur beginnen und dann etwa alle 3 Stunden vorgenommen werden müßten. Während des Krieges mußten wir leider darauf verzichten.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man übrigens deutlich aus der Figur erkennt, daß bei 2,3 $\mu$ und bei etwa 6 $\mu$ die schwachen Reflexionsmaxima des Kristallwassers auftreten.

---

Das Resultat dieses Paragraphen läßt sich in folgender Form aussprechen:

*Die Nitrate zeigen sämtlich im natürlichen Lichte drei Eigenschwingungen, bei etwa 7,5 $\mu$, bei 12,5 $\mu$ und bei 15,0 $\mu$. Diese*

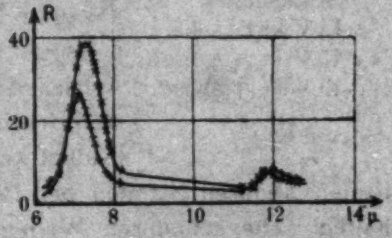
*sind der Gruppe $NO_3$ zuzuschreiben. Außer diesen Schwingungen tritt bei einem basischen Nitrat eine neue Schwingung auf, ebenso wie bei den basischen Karbonaten.*

Auffällig ist die — bereits oben in einem Spezialfalle hervorgehobene — außerordentliche Ähnlichkeit des Reflektionsspektrums der Nitrate mit dem der Karbonate. Auf die Beziehungen zwischen beiden Verbindungsgruppen kommen wir noch ausführlich zurück, wenn wir die Messungen im polarisierten Lichte besprochen haben. Hier sei nur noch eine Bemerkung über die Struktur der Maxima angeknüpft: *Wenn wir nur diese Messungen im natürlichen Lichte hätten, so bestände kein zwingender Grund, sie nicht als einfach zu betrachten.* Eine bestimmte Aussage darüber ist erst möglich nach Untersuchung der doppeltbrechenden Nitrate im polarisierten Lichte.

§ 3.

Von den sechs untersuchten Nitraten sind drei, nämlich Natronsalpeter, Kalisalpeter und Rubidiumnitrat, doppeltbrechend, und die beiden erstgenannten lagen in hinreichend großen Kristallen vor, um eine Untersuchung im polarisierten Lichte zu gestatten.

Wir haben demgemäß zunächst das *einachsige Natriumnitrat* untersucht, von dem ein Schnitt senkrecht und ein Schnitt parallel der optischen Achse hergestellt war. Bei der großen Doppelbrechung des Natronsalpeters im sichtbaren Spektralbezirk und bei der großen Ähnlichkeit mit Kalkspat hatten wir erwartet, auch hier beim polarisierten Lichte dasselbe zu finden, wie bei letzterem, d. h. wir hatten erwartet, daß die drei Maxima abwechselnd dem ordinären resp. extraordinären Strahle angehören würden. *Dies war jedoch nicht der Fall. Vielmehr ergab sich nach Ausweis der Fig. 3, daß die beiden untersuchten Maxima bei 7 μ und 12 μ sich in je zwei Maxima spalten, von denen je eines den Schwingungen des ordinären bzw. extraordinären Strahles*



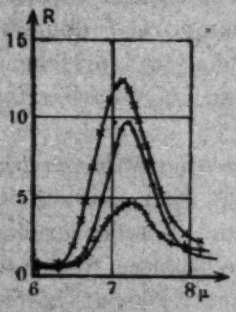

Natriumnitrat
×× El. Vekt. ⊥ opt. Achse
++ El. Vekt. ∥ opt. Achse

Fig. 3.

*angehört.* Der dritte Streifen bei 14 $\mu$ konnte nicht untersucht werden; doch besteht keinerlei Grund zur Annahme, daß er sich anders verhalten sollte. Ferner wollen wir verallgemeinernd auch annehmen, daß sich *alle* einachsigen Nitrate wie Natriumnitrat verhalten. Dies könnte vielleicht bedenklich erscheinen, wenn man nur die Erfahrung über die hier untersuchten sechs Nitrate hätte; aber in Anbetracht des Umstandes, daß in unserer früheren Arbeit 35 Sulfate und 15 Karbonate untersucht wurden, wobei sich keine einzige Ausnahme zeigte, werden wir diese Annahme ruhig machen können. Es sei ferner noch erwähnt, daß wir inzwischen unsere Arbeit auf zahlreiche Selenate, Chromate, Jodate, Bromate, Chlorate und Silikate ausgedehnt haben, wieder, ohne eine einzige Ausnahme zu finden.

Wir formulieren also unser Ergebnis:

*Bei den einachsigen Nitraten erweisen sich die im natürlichen Lichte auftretenden drei Maxima als doppelt; die Komponenten gehören bzw. den Schwingungen des ordinären und extraordinären Strahles an.*




Kaliumnitrat
++ El.Vekt. ∥ Achse a
•• El.Vekt. ∥ Achse b
×× El.Vekt. ∥ Achse c

Fig. 4.

Die genaueren Wellenlängen bei Natriumnitrat sind:

$$\lambda_1' = 7{,}24\,\mu; \quad \lambda_2' = 11{,}86\,\mu,$$
$$\lambda_1'' = 7{,}04\,\mu; \quad \lambda_2'' = 12{,}00\,\mu.$$

*Ebenso typisch, wie Natronsalpeter von Kalkspat, weicht Kalisalpeter von Aragonit ab.* Nach Ausweis der Fig. 4 zerlegt sich das erste Maximum bei 7 $\mu$ in drei Komponenten, die Schwingungen parallel der Achsen des größten, mittleren und kleinsten Brechungsexponenten entsprechen. Es besteht kein Grund zur Annahme, daß die beiden anderen Streifen bei 12 $\mu$ und 14 $\mu$ sich anders verhalten. Die genaueren Wellenlängen sind hier:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1' &= 7{,}25\,\mu \\ \lambda_1'' &= 7{,}21\,\mu \\ \lambda_1''' &= 7{,}12\,\mu \end{aligned}\right\} \begin{aligned} &\parallel \text{Achse a} \\ &\parallel \text{Achse b} \\ &\parallel \text{Achse c} \end{aligned}$$

Wir verallgemeinern auch dieses Resultat auf Grund unserer allgemeinen Erfahrungen in folgender Weise:

*Bei den zweiachsigen Nitraten erweisen sich die im natürlichen Lichte auftretenden drei Maxima als aus drei Komponenten bestehend, die bzw. den Schwingungen parallel den Achsen des größten, mittleren und kleinsten Brechungsexponenten entsprechen.*

§ 4.

Wir können an die vorhergehenden Ergebnisse folgende Schlüsse anknüpfen:

1. Die gefundenen Eigenschwingungen der Nitrate hängen nur wenig von dem Metall ab, das mit der $NO_3$-Gruppe die Verbindung bildet. Daraus folgt, — analog wie bei den Sulfaten und Karbonaten — daß es sich um „innere" Schwingungen der $NO_3$-Gruppe handelt. Die $NO_3$-Gruppe bleibt im wesentlichen bei den verschiedenen Nitraten dieselbe.

2. Die Zuordnung der Eigenschwingungen zu bestimmten Schwingungsrichtungen beweist ferner wieder — ebenso wie früher — die Anordnung der $NO_3$-Gruppe im Raumgitter. $NO_3$ ist also eine „Baugruppe" im Sinne der Herren Rinne[1]) und Niggli.[2])

3. Während die bisherigen Resultate sich aufs beste den allgemeinen Ergebnissen von Groth, Laue und der Braggs über die Raumgitterstruktur anpassen, möchten wir hier die Aufmerksamkeit auf einen speziellen Punkt lenken, der der Aufklärung bedürftig erscheint.

Nach den Angaben der Braggs besitzt $NaNO_3$ dasselbe Raumgitter wie Kalkspat. Letzteres besteht nach denselben Autoren aus zwei flächenzentrierten rhomboedrischen Gittern, deren eines aus Ca-Atomen, deren zweites aus der Gruppe $CO_3$ aufgebaut ist, in dem Sinne, daß jedesmal der Schwerpunkt der $CO_3$-Gruppe maßgebend ist. Die gegenseitige Lage dieser beiden rhomboedrischen Gitter ist derartig, daß der Abstand je zweier Ca-Atome halbiert wird durch den Schwerpunkt einer $CO_3$-Gruppe, *und umgekehrt.* Ferner sind um jedes C-Atom die O-Atome in „trigyrischer" Anordnung aufgebaut, derart, daß alle $CO_3$-Gruppen in Ebenen senkrecht zur optischen Achse liegen. (Vgl. die Zeichnung in dem genannten Buche

1) F. Rinne, Zeitschr. f. anorg. Chem. **96**. p. 317. 1916.
2) P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**. p. 207. 1916.

der Braggs auf Seite 117). Analog soll nach den Braggs auch die Anordnung des $NaNO_3$-Gitters sein. Dies würde vortrefflich der großen Ähnlichkeit zwischen Kalkspat und Natronsalpeter entsprechen und für die von einigen Autoren behauptete Isomorphie beider Kristalle geradezu die *Vorbedingung* sein.

In einem gewissen Gegensatze dazu scheint aber das gänzlich verschiedene Verhalten der Eigenschwingungen im polarisierten Lichte zu stehen. Wir möchten dabei weniger Gewicht auf die *Zahl* der Eigenschwingungen als auf die verschiedene Zuordnung derselben zum ordinären und extraordinären Strahle legen. *Diese große Verschiedenheit scheint uns schwer verständlich, wenn wirklich die Raumgitteranordnungen des Kalkspats und Natronsalpeters identisch sind.* Entsprechendes gilt vom Aragonit und vom Kalisalpeter. Eine Neubestimmung des Raumgitters der Nitrate mit Röntgenstrahlen scheint daher zunächst als notwendig und wünschenswert. Sollte sich herausstellen, daß die Angabe der Braggs zutrifft — was wir keineswegs in Abrede stellen wollen — so würde das Problem vorliegen, die hier hervorgehobene Abweichung trotz der Identität der Raumgitter zu erklären. Die Diskussion der hier vorliegenden Möglichkeiten unterbleibt aber zweckmäßig, bis neue Versuche in der angedeuteten Richtung vorliegen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität,
März 1918.

(Eingegangen 15. April 1918.)

## 3. *Die Elektronentheorie der Metalle;* *von Th. Wereide.*

(Vorgetragen in der Physikalischen Gesellschaft in Christiania am 31. Oktober 1917.)

Das Gebiet der Physik, welches den obigen Titel trägt, bietet zurzeit ein ziemlich kompliziertes Bild dar. Die gaskinetische, von Weber ausgehende Elektronentheorie, wurde durch Arbeiten von Riecke, Drude, Lorentz, Bohr u. a. gradweise verbessert und schien vor wenigen Jahren — jedenfalls qualitativ — die experimentellen Tatsachen zu erklären.

In den letzten Jahren aber ist die Theorie auf große Hindernisse gestoßen. Für einzelne sind diese Hindernisse so ernsthaft gewesen, daß sie die Theorie ganz aufgegeben haben.[1]) Die meisten sind aber der Meinung, daß eine Umformung der Theorie hinreichend sein wird, und es liegen schon mehrere Arbeiten in dieser Richtung vor.

Wie bekannt, stimmt die gaskinetische Theorie am besten mit der Erfahrung überein in der von Drude[2]) aufgestellten Form:

$$(1) \qquad \varkappa = \frac{1}{2}\frac{e^2}{m}\frac{nl}{v} = \text{elektrisches Leitvermögen},$$

$$(2) \qquad \lambda = \frac{1}{3} n l v \frac{du}{dT} = \text{thermisches Leitvermögen},$$

$$u = \frac{1}{2} m v^2,$$

wo $e$, $m$, $v$, $l$ und $n$ beziehungsweise Ladung, Masse, mittlere Geschwindigkeit, mittlere freie Weglänge und Konzentration der freien Elektronen bedeuten.

Lorentz[3]) und Bohr[4]) haben gezeigt, daß wenn man die gaskinetischen Betrachtungen streng durchführt, der Zahlen-

1) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **13**. p. 351. 1916.
2) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**. p. 566. 1900; **3**. p. 369. 1900.
3) H. A. Lorentz, Proc. Akad. Amsterdam **7**. p. 449. 1905.
4) N. Bohr, Studier over metallernes elektrontheorie, Köbenhavn 1911.

faktor der Gleichungen etwas verschieden von dem obigen wird.[1])

Von einer eventuellen Korrektion des Zahlenfaktors abgesehen, sind die obigen Formeln schwer angreifbar. Besonders gilt dies von der Formel für die Elektrizitätsleitung. Setzt man voraus, daß die Elektronen im Metall in gewissen Zeitintervallen derart frei sind, daß ihre Bahnen durch äußere Kräfte abgelenkt werden können, so kommt man, wenn keine spezielle Bedingungen eingeführt werden, immer zu einer Formel wie (1).

Im folgenden sollen zunächst die Einwände kurz besprochen werden, welche gegen die gaskinetische Theorie gerichtet worden sind.

1. Auf der Grundlage der Elektronentheorie der Metalle hat Lorenz eine Strahlungsformel abgeleitet (Jeans Formel), welche nicht richtig ist. Dieser Einwand ist nun, nach den neueren Kenntnissen über die Natur der schwarzen Strahlung, weggefallen.

2. Die Isolatoren besitzen ein Leitvermögen für Wärme, aber keins für Elektrizität. Dieses Verhalten läßt sich aber dadurch erklären, daß es in den Isolatoren gewisse Gebiete gibt, innerhalb deren sich die Elektronen wie in Metallen bewegen können, aber außerhalb deren sie nicht kommen können. Diese Annahme ist eben dieselbe, die man benutzt, um die Polarisation dieser Körper zu erklären.

3. Infolge der neueren Theorie der spezifischen Wärme ist praktisch die ganze Energie der festen Körper mit der Schwingungsenergie der Atome identisch. Wie ist es dann möglich (wie die gaskinetische Theorie verlangt), daß der ganze Energiestrom durch die Elektronen allein vermittelt wird? Auch dieser Einwand ist nicht entscheidend. Eine Wärmeleitung ohne Vermittlung durch Elektronen müßte wahrscheinlich durch innere Strahlung zustande kommen. Berechnungen zeigen aber, daß eine Wärmeleitung dieser Art im Vergleich mit der experimentell gefundenen sehr klein wird und nicht in Betracht kommt.[2]) Der Einwand wäre aber

1) Dies ist auch der Fall bei Rieckes Formeln (Wied. Ann. **66**. p. 353, 545 u. 1199. 1898; Ann. d. Phys. **2**. p. 835. 1900; Physik. Zeitschr. **10**. p. 508. 1909.

2) M. Reinganum, Phys. Zeitschr. **10**. p. 355. u. 645. 1909 u. **11**. p. 673. 1910.

ernsthaft, falls es sich zeigen sollte, daß die Zahl der freien Elektronen so groß ist, daß ihre Energie im Vergleich mit der Schwingungsenergie der Atome in Betracht kommt. Wir werden später zu dieser Frage zurückkommen.

4. Die obigen Formeln enthalten drei Größen ($n$, $l$ und $v$), worüber man zunächst nichts weiß. Eine experimentelle Prüfung der Formeln kann deshalb nur dadurch geschehen, daß man entweder diese Größen eliminiert oder bestimmte Voraussetzungen für sie macht. Dividiert man (2) durch (1), so verschwinden die zwei Größen $n$ und $l$, und man erhält

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{4}{3}\frac{u}{c^2}\frac{du}{dT}, \tag{3}$$

wo

$$u = \frac{1}{2} m v^2.$$

Diese Formel enthält nur eine unbekannte Größe, nämlich $v$, und man braucht nur bestimmte Annahmen für diese Größe einzuführen, um die Theorie prüfen zu können. Die rein gaskinetische Theorie setzt mit Drude

$$u = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T, \tag{4}$$

$k$ = Gaskonstante pro Molekül,

indem dieser Ausdruck die kinetische Energie eines Gasmoleküls in einem einatomigen Gase ist. Das gibt durch Substitution in (3) das bekannte Wiedemann-Franzsche Gesetz

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = 3\frac{k^2}{e^2} T. \tag{5}$$

Die Verifikation dieser Formel ist eigentlich eine *doppelte*; denn sowohl der *Absolutwert* als der *Temperaturgradient* dieses Verhältnisses stimmt bei gewöhnlichen Temperaturen befriedigend mit den Tatsachen überein.[1])

Das obige Wiedemann-Franzsche Gesetz wurde lange als eine Bestätigung der Theorie angesehen. Nun aber, nachdem es sich gezeigt hat, daß das Gesetz für niedrige Temperaturen nicht richtig ist, hat man es mehrfach als einen Einwand gegen die Theorie angesehen. Es ist aber hierzu zu bemerken, daß dieser Einwand mit den Grundgleichungen

1) W. Jäger u. H. Dieselhorst, Wiss. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt Berlin 3. p. 269. 1900.

(1) und (2) gar nichts zu tun hat, sondern lediglich den Ansatz (4) angreift, indem dieser nicht für niedrige Temperaturen gültig sein kann.

Die neueren Modifikationen der Gaskinetischen Theorie haben das gemeinsam, daß sie von den Grundgleichungen (1) und (2) ausgehen, unterscheiden sich aber durch die verschiedenen Ansätze über die Größen $n$, $l$ und $v$.

Wien[1]) läßt in seiner Theorie die Wärmeleitung zunächst beiseite und behandelt nur die Elektrizitätsleitung. In Übereinstimmung mit Lenard[2]) wird die Voraussetzung aufgegeben, daß die Elektronen im Metall sich bei den Zusammenstößen mit den Atomen wie Gasatome verhalten. Die Größen $n$ und $v$ werden als von der Temperatur unabhängig angesehen. Die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen wird, in Übereinstimmung mit der Quantentheorie, proportional dem Quadrat der Amplitude der Atomschwingungen gesetzt. Hierdurch läßt sich die mittlere freie Weglänge berechnen und man erhält eine Formel für den elektrischen Widerstand, welche mit den experimentellen Daten befriedigend übereinstimmt.

F. v. Hauer[3]) kommt zu demselben Resultate wie Wien, daß die Widerstandsänderung hauptsächlich von der Änderung der freien Weglänge abhängt, aber ohne $n$ und $v$ als konstant anzusehen.

---

Die nachfolgende Theorie ist ein Versuch, die neuesten Resultate Lenards auszunutzen und seine Anschauung in Berechnungen durchzuführen. Über die Größen $n$, $l$ und $v$ sollen nur solche Annahmen gemacht werden, welche die experimentellen Tatsachen verlangen oder andeuten.

### Absorption von Elektronen.

Die ersten quantitativen Messungen über die Absorption der schnellsten verfügbaren, von Radiumverbindungen ausgehenden Kathodenstrahlen sind von Strutt[4]) angegeben.

---

1) W. Wien, Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1. p. 184. 1913.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. p. 243. 1905.

3) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. 51. p. 215. 1916.

4) R. J. Strutt, Nature 61. p. 539. 1900.

Das Absorptionsvermögen $a$ der Substanz wird in der folgenden Weise definiert: Es bewegen sich $n$ Elektronen längs der positiven $x$-Richtung mit einer mittleren Geschwindigkeit $v$. Von diesen Elektronen wird im Durchschnitt auf der Strecke $dx$ der Bruchteil

$$\frac{dn}{n} = a\,dx \tag{5}$$

absorbiert, wo $a$ der Absorptionskoeffizient des Mediums ist. Die Daten des Hrn. Strutt geben zunächst das bekannte Gesetz, wonach $a$ mit der Dichte $d$ des absorbierenden Mediums proportional ist. Als Mittelwert von 14 Untersuchungen (13 feste Körper und 1 Gas) ergibt sich

$$\frac{a}{d} = 5{,}3\,.$$

Speziell ist für das Gas allein

$$\frac{a}{d} = 5{,}45\,.$$

Um die Richtigkeit dieser Messungen zu kontrollieren, hat Lenard[1]) für Aluminium die Messung wiederholt, aber mittels eines Verfahrens, das völlig verschieden ist von dem des Hrn. Strutt. Lenard findet

$$\frac{a}{d} = 5{,}0\,.$$

Diesen Wert für die schnellsten verfügbaren Strahlen nimmt Lenard als einen Grenzwert für zunehmende Geschwindigkeit an und kann somit $a$ für Lichtgeschwindigkeit berechnen (letzte Zeile der folgenden Tabelle). Die Untersuchungen werden dann bis auf sehr kleine Geschwindigkeiten erstreckt, und man erhält somit einen ziemlich vollständigen Überblick über die Abhängigkeit zwischen $a$ und Elektronengeschwindigkeit.

| Elektronengeschwindigkeit | | $a$ bei 1 mm Hg | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| in Volt | in Lichtgeschwind. | $H_2$ | Luft | Ar | $CO_2$ |
| 6 | ca. $1/270$ | 44 | 30 | 28 | 34 |
| 30 | „ $1/130$ | 14,6 | 27 | 26 | 32 |
| 100 | „ $1/70$ | 6,01 | 21 | 20 | 28 |
| 1000 | „ $1/20$ | 1,2 | 3,9 | 4,2 | 7 |
| 4000 | „ $1/10$ | 0,19 | 0,85 | 1,3 | 2 |
| 30000 | „ $1/3$ | 0,00062 | 0,0050 | — | 0,0067 |
| | „ 1 | 0,0000006 | 0,000009 | 0,00001 | 0,00001 |

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 732. 1903.

Die Dichten der vier Substanzen verhalten sich beziehungsweise wie 1 : 14,5 : 20 : 22 und in angenähert demselben Verhältnis stehen die Absorptionskoeffizienten bei höheren Geschwindigkeiten. Bei abnehmender Geschwindigkeit fällt diese Proportionalität weg, das Absorptionsvermögen nimmt zuerst stark zu, dann aber langsamer und *scheint schließlich bei sehr kleinen Geschwindigkeiten einen Grenzwert anzunehmen. Dieser Grenzwert hängt hauptsächlich von der vorhandenen Molekülzahl ab, d. h. jedes Molekül trägt in etwa demselben Maße zu der Absorption bei, unabhängig von der Art des Moleküls.* Diese Resultate sind für unsere Theorie sehr wichtig, weil die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen im Metall unter die obigen Geschwindigkeiten fällt.

Der Absorptionskoeffizient läßt sich definieren durch Einführung eines absorbierenden Querschnittes senkrecht zu den Elektronengeschwindigkeiten, und zwar in der Weise, daß alle Elektronen, welche diesen Querschnitt treffen, absorbiert werden. Der Absorptionskoeffizient wird dann einfach gleich der Summe der in 1 cm³ vorhandenen Querschnitte. In ähnlicher Weise hat man in der kinetischen Gastheorie einen stoßbewirkenden Querschnitt eingeführt. Es ist nun von Interesse, zu konstatieren, daß diese zwei Querschnitte für kleine Elektronengeschwindigkeiten und kleine Molekülgeschwindigkeiten von derselben Größenordnung sind.

| Gas | Molekulargewicht | Summe der stoßbewirkenden Querschnitte pro cm³ | Summe der absorbierenden Querschnitte pro cm³ |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 2 | 12,8 | 44 |
| Luft | 29 | 22,8 | 30 |
| Ar | 40 | 21,3 | 28 |
| $CO_2$ | 44 | 33,5 | 34 |

Die obigen stoßbewirkenden Querschnittssummen sind, nach Lenard, wahrscheinlich nicht die Grenzwerte bei abnehmenden Molekulargeschwindigkeiten. Die Grenzwerte sollen größer sein, besonders für die leichtesten Atome, wo die Geschwindigkeiten am größten sind. Die Gleichheit der zwei Querschnitte ist also wahrscheinlich im Grenzfalle größer als in der obigen Tabelle. Die Bedeutung dieser Parallelität

liegt darin, daß sie zugunsten der Existenz eines Grenzwertes von $a$ spricht.

### Reflexion der Elektronen.

Auf der Grundlage seiner Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in Flammen kommt Lenard[1]) zu dem folgenden Resultat: *Alle Reflexion von Kathodenstrahlen ist als scheinbar zu erklären, solange nicht besondere Beweise für das Gegenteil beigebracht werden. Die beobachtete Reflexion langsamer Kathodenstrahlen an festen Körpern muß man, wenn man sich an die Erfahrung halten will, nur als Wiederausstrahlung absorbierter Elektronen auffassen. Einzelne Atome reflektieren nicht.* Was geschieht, ist nur, daß die Elektronen beim Durch- oder Vorbeigehen des Atoms kleine Ablenkungen und Geschwindigkeitsverminderungen[2]) erhalten können. Das letztere ist aber nur der Fall mit einem relativ kleinen Bruchteil der Elektronen. Wir sehen im folgenden hiervon ab.

### Mittlere Geschwindigkeit der Elektronen bei höheren Temperaturen.

In der eben zitierten Untersuchung Lenards kommt er zu dem Resultat, daß die Geschwindigkeit der Elektronen von ungefähr gastheoretischer Größe sein muß, d. h. *die kinetische Energie der freien Elektronen ist etwa gleich der mittleren kinetischen Energie eines Gasatoms in einem einatomigen Gas.* Dieses Resultat gilt zunächst nur für freie Elektronen in Gasen. Wenn aber das Resultat verständlich sein soll, muß man es auch für Elektronen in festen Körpern als gültig ansehen — vorausgesetzt, daß die Temperatur hinreichend groß ist. Hierzu kommt noch, wie schon oben erwähnt, daß ein solcher Wert der Elektronenenergie zum Wiedemann-Franzschen Gesetze führt, welches bei höheren Temperaturen angenähert gültig ist.

---

In dem folgenden werden wir versuchen, die obigen Resultate für den Aufbau einer Theorie der Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle auszunutzen.

---

1) P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. A. p. 9. 1913.

2) N. Åkeson, Sitzungsber. d. Heildelb. Akad. d. Wiss. A. p. 12. 1914.

### Die mittlere Elektronengeschwindigkeit als Funktion der Temperatur.

Nach dem oben Gesagten gilt für höhere Temperaturen

$$u = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T. \tag{4}$$

Es fragt sich nun, warum dies für höhere Temperaturen gilt, aber nicht für niedrige Temperaturen. Nach der rein gaskinetischen Theorie war die Erklärung der Formel (4) sehr einfach, indem die Elektronen an die Atome oder Moleküle ganz wie Gasmoleküle reflektiert wurden und somit ihre Energie mit der Molekülenergie ausgleichen konnten. Nach Lenard findet nun solche Reflexion nicht merklich statt, und man muß nach einer anderen Erklärung der Relation (4) suchen. Die einfachste Erklärung ist die Annahme Lenards, daß die Elektronen aus den Atomen mit der Energie (4) ausgeschleudert werden, und daß die Elektronen wieder absorbiert werden, ehe ihre Energie merklich verändert ist.

Eine solche Annahme scheint auch vom theoretischen Gesichtspunkte sehr plausibel. Setzen wir voraus, daß sich das Elektron im Atom in einem Kreise bewegt, und daß die elektrische Kraft, welche das Elektron im Atom festhält, eine vom Kerne ausgehende Radialkraft von der Form

$$\frac{eE}{r^2}$$

ist, wo $E$ die Kernladung und $r$ der Radius des Kreises ist. Die kinetische Energie des Elektrons ist dann gleich

$$\frac{1}{2}\frac{eE}{r},$$

d. h. gleich der Hälfte der Arbeit, welche notwendig ist, um das Elektron aus dem Atom zu entfernen. Das Elektron muß deshalb immer kleinere oder größere Impulse von außen erhalten, um das Atom verlassen zu können. Diese Impulse können entweder von freien Elektronen, oder von anderen Atomen, oder von den Schwingungen im Äther herrühren. Stellt man sich vor, daß diese Impulse so klein sind, daß mehrere Impulse nacheinander auf das Elektron wirken müssen, um es vom Atom zu entfernen, so wird offenbar das Elektron aus dem Atom heraustreten bei der minimalen, für die Ejektion

notwendigen Impulszahl. Die Geschwindigkeit des heraustretenden Elektrons wird dann sehr klein sein.

Bei dieser Betrachtung haben wir das Atom als ruhend vorausgesetzt. Nach der Theorie der spezifischen Wärme führt aber das Atom Schwingungen aus, und die mittlere kinetische[1]) Energie dieser Schwingungen ist

$$u = \frac{3}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{7}$$

wo $h$ die Plancksche Konstante und $\nu$ die Schwingungszahl des Atoms sind.

Wenn nun das Atom aus dem ruhenden Atom mit ungefähr der Geschwindigkeit Null heraustritt, so muß es aus einem bewegten Atom mit ungefähr der kinetischen Energie (7) heraustreten. Wir dürfen also die Formel (7) für die mittlere kinetische Energie der freien Elektronen als angenähert gültig ansehen.[2])

### Die mittlere freie Weglänge der freien Elektronen.

Die effektive freie Weglänge des Elektrons ist der Weg, auf dem das Elektron so frei ist, daß es durch äußere Kräfte eine fortgesetzte Ablenkung von seiner Bahn erleiden kann. Da, nach Lenard, Reflexion nicht stattfindet, muß man als effektive freie Weglänge den Weg zwischen Emission und Absorption auffassen. Diese freie Weglänge läßt sich als Funktion der Atomenkonzentration und der Absorptionsfähigkeit der einzelnen Atome berechnen.

Der Übergang des Elektrons vom freien zum absorbierten Zustande findet auf einem so kleinen Bahnelemente statt, daß dies durch einen Punkt dargestellt werden kann. Zeichnet man die Absorptionspunkte für ein gewisses Zeitintervall auf, so werden diese Punkte wahrscheinlich nicht gleichmäßig über den ganzen Raum verteilt sein, selbst wenn man das Zeitintervall sehr groß macht. Es muß aber offenbar gleichgültig sein, ob wir uns die Absorptionspunkte gleichmäßig im Raume

---

1) Bei Schwingungen dieser Art ist die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie, jede gleich dem Ausdrucke (7).

2) F. v. Hauer (l. c.) benutzt eine ähnliche Formel für $u$, aber mit verschiedenem Zahlenfaktor.

verteilt denken, vorausgesetzt, daß ihre absolute Zahl nicht geändert wird. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Absorption wird dann dieselbe für die einzelnen Elemente der Elektronenbahn.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron auf dem Bahnelemente $dl$ absorbiert werden soll, ist gleich

$$P_{dl} = \alpha c\, dl, \tag{8}$$

vorausgesetzt, daß das Elektron zu dem Anfangspunkte von $dl$ angekommen ist. Hier bedeutet $c$ die Atomzahl pro Kubikzentimeter im Metall, und $\alpha$ gibt ein Maß für die Absorptionsfähigkeit der einzelnen Atome Hierbei ist aber zu bemerken, daß das Absorptionsvermögen der Atome verschieden sein muß, je nachdem sie neutral oder elektrisch geladen sind; $\alpha$ stellt also nur einen durchschnittlichen Wert dar.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron an dem Anfangspunkte von $dl$ ohne Absorption ankommen soll, bezeichnen wir mit

$$P_{l-\infty}. \tag{9}$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist nämlich gleich der Wahrscheinlichkeit, daß es auf dem späteren Wege absorbiert wird.

Die Wahrscheinlichkeit für das doppelte Vorkommnis, daß das Elektron an dem Anfangspunkte von $dl$ ankommt und dann in $dl$ absorbiert wird, ist gleich dem Produkte aus (9) und (8), also gleich

$$P_{l-\infty}\, \alpha c\, dl. \tag{10}$$

Auf der anderen Seite muß diese Wahrscheinlichkeit gleich

$$P_{l-\infty} - P_{l+dl-\infty}$$

sein, wo $P_{l+dl-\infty}$ die Wahrscheinlichkeit für die Absorption ist, nachdem der Weg $l + dl$ zurückgelegt ist. Das gibt

$$P_{l-\infty}\, \alpha c\, dl = -\, dP_{l-\infty},$$

woraus durch Integration

$$P_{l-\infty} = e^{-\alpha c l}.$$

Dies in (10) eingesetzt, ergibt für die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron sich auf der Strecke $l$ frei bewegt und dann auf dem folgenden Elemente $dl$ absorbiert wird, den Ausdruck:

$$\alpha c\, e^{-\alpha c l}\, dl. \tag{11}$$

Für die mittlere freie Weglänge erhalten wir nun

$$\bar{l} = \int_0^\infty \alpha c e^{-\alpha c l} l \, dl = \frac{1}{\alpha c} \tag{12}$$

Somit ist $\bar{l}$ durch eine bekannte Größe $c$ und eine für das Absorptionsvermögen der einzelnen Metallatome charakteristische Konstante $\alpha$ ausgedrückt.

Über die Form der Elektronenbahn ist nichts vorausgesetzt worden. Dagegen ist anzunehmen, wie Lenards Messungen andeuten, daß $\alpha$ von der Elektronengeschwindigkeit unabhängig ist. Die Elektronengeschwindigkeiten nach (7) fallen nämlich unter den Grenzwert, wo die Absorption konstant wird.

### Die Konzentration der freien Elektronen.

Um die Konzentration der freien Elektronen zu berechnen, hätten wir eigentlich eine doppelte Integration ausführen sollen. Das Resultat ergibt sich aber sehr leicht durch die Bemerkung, daß die Absorption dieselbe sein muß, indem wir uns vorstellen, daß alle freien Elektronen sich parallel einer geraden Linie bewegen mit der mittleren Geschwindigkeit $v$. Denken wir uns einen Zylinder vom Querschnitte $q$ und einer Länge $dl$ parallel der Geschwindigkeit $v$, so tritt pro Sekunde die Elektronzahl

$$q v n$$

in den Zylinder hinein, wenn $n$ die Elektronenkonzentration ist. Von diesen Elektronen wird nach (8) die Zahl

$$q v n P_{dl} = q v n \alpha c dl \tag{13}$$

in dem Zylinder absorbiert. Es sei $\varepsilon$ die mittlere Zahl von Elektronen, die ein Atom pro Sekunde aussendet. Die im Zylinder enthaltenen Atome emittieren dann pro Sekunde die Elektronzahl

$$q dl c \varepsilon . \tag{14}$$

Wenn statistisches Gleichgewicht eintritt, müssen die Zahlen (13) und (14) gleich sein. Das gibt

$$n = \frac{\varepsilon}{\alpha v} . \tag{15}$$

**Das elektrische und das thermische Leitvermögen.**

Setzen wir (7), (12) und (15) in (1) und (2) ein, so erhalten wir

$$\varkappa = \frac{e^2 s}{6 c a^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{h\nu}, \tag{16}$$

$$\lambda = \frac{k s}{2 c a^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}, \tag{17}$$

oder, wenn wir anstatt $c$ das Atomvolumen

$$\omega = \frac{1}{c}$$

einführen,

$$\varkappa = \frac{e^2 \omega s}{6 a^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{h\nu}, \tag{18}$$

$$\lambda = \frac{k \omega s}{2 a^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{19}$$

Es bleibt nun noch übrig, die Formeln zu besprechen und ihre Richtigkeit zu prüfen. Untersuchen wir zunächst die Formel der Elektrizitätsleitung.

Lenards Versuche deuten bestimmt darauf hin, daß $a$ für die in Betracht kommenden Elektronengeschwindigkeiten als konstant zu betrachten ist, d. h. $a$ ist von der Temperatur unabhängig.[1]) Nach Lenard muß weiter $a$ für die verschiedenen Atome von derselben Größenordnung sein. Nach den obigen Formeln wird dann das Leitvermögen wesentlich durch die Größen $\omega$, $s$ und $\nu$ bestimmt sein.

Bezeichnen wir den Widerstand mit $\varrho$, so ist nach (18)

$$\varrho = \frac{6 a^2}{e^2 \omega s} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{20}$$

Da die Änderung von $\omega$ und $a$ klein ist im Vergleich zu der Änderung der anderen Größen, so haben wir angenähert

1) Es ist dann von dem Einfluß auf $a$ abgesehen, den eine Änderung von $\omega$ haben kann.

$$(21) \qquad \frac{\varrho}{\varrho_{273}} = \frac{T}{273}\,\frac{\varepsilon_{273}}{\varepsilon}$$

für höhere Temperaturen, wo der letzte Faktor in (20) gleich $kT$ gesetzt werden kann. Nach den experimentellen Daten gilt aber für höhere Temperaturen angenähert die Beziehung[1])

$$(22) \qquad \frac{\varrho}{\varrho_{273}} = \frac{T}{273}\,.$$

Der Vergleich dieser zwei Gleichungen ergibt das Resultat: *Für höhere Temperaturen ändert sich der Emissionskoeffizient $\varepsilon$ nur wenig mit der Temperatur.*

Es liegt demnach nahe, anzunehmen, daß die Emissionszahl auch für niedrigere Temperaturen sich relativ langsamer als die Temperatur ändert, so daß sie bei dem absoluten Nullpunkte einen von Null verschiedenen Grenzwert erreicht. Die mittlere Geschwindigkeit der emittierten Elektronen nähert sich aber dem Grenzwerte Null, und somit wird das Leitvermögen sehr groß. Die von K. Onnes entdeckte Supraleitung bei sehr niedrigen Temperaturen steht also mit der obigen Theorie in vollkommener Übereinstimmung.

Auch eine Reihe anderer Gesetzmäßigkeiten werden von der Theorie vorausgesagt. Bilden wir nach (20) den Ausdruck

$$(23) \qquad f = \frac{\varrho}{\varrho_{273}} = \frac{\omega_{273}}{\omega}\,\frac{\varepsilon_{273}}{\varepsilon}\,\frac{1}{k\,273}\,\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,.$$

Der erste Faktor der rechten Seite darf für die verschiedenen Metalle als nicht sehr verschieden angesehen werden, so daß das Verhältnis wesentlich durch den letzten Faktor bestimmt ist.

Mit $T$ als Abszisse und $f$ als Ordinat erhält man eine für jeden Leiter charakteristische Kurve. Die Lage der Kurven wird von der Schwingungszahl $\nu$ der Atome bestimmt, und zwar derart, daß die *Kurven* (von links nach rechts) *einander in derselben Reihe folgen, wie die Schwingungszahl der Atome.* Dies ist eben die von Schimank[2]) empirisch gefundene Gesetzmäßigkeit.

---

1) D. h. der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ist gleich dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase (diese Relation ist zuerst von dem norwegischen Justierdirektor A. Arndtsen nachgewiesen worden.)

2) H. Schimank, Ann. d. Phys. 45. p. 706. 1914 und Berichtigung hierzu Ann. 46. p. 176. 1915.

In den meisten neueren Formeln, die man für den Widerstand aufgestellt hat, geht der Faktor

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$

ein [1]) Somit ist die Einführung dieser Funktion als Ausdruck des Widerstandes physikalisch begründet. Die Änderung des Widerstandes hängt wesentlich von der Änderung der Energie der Substanz ab. Diese Regel wird auch durch die Änderung des Widerstandes beim Schmelzen bestätigt.[2])

Neulich hat C. Benedicks[3]) in einer Untersuchung über das Leitvermögen der Metalle die folgende Gesetzmäßigkeit empirisch festgestellt. *Unter sonst gleichen Verhältnissen ist das Leitvermögen desto größer, je größer die Elektroaffinität der Atome ist.* Die Elektroaffinität drückt das Vermögen aus, Elektronen abzugeben, und wird in den obigen Formeln durch die Emissionszahl $\varepsilon$ ausgedrückt. Benedicks Regel wird also durch unsere Formel erklärt, indem $\varepsilon$ als Faktor in das Leitvermögen eingeht.

Benedicks hat weiter darauf aufmerksam gemacht, daß das *Leitvermögen, als Funktion des Atomgewichtes, eine gewisse Ähnlichkeit mit der Atomvolumenkurve ergibt.* Auch diese Analogie geht aus der abgeleiteten Formel hervor, indem das Atomvolumen als Faktor in das Leitvermögen eingeht.

Endlich hat Benedicks dargelegt, daß wahrscheinlich ein *Zusammenhang zwischen dem Leitvermögen und der Schwingungszahl der Atome, auch bei ordinären Temperaturen, besteht.*

Wir werden untersuchen, ob ein solcher Zusammenhang mit der Theorie in Einklang steht. Bei höheren Temperaturen geht die $\nu$-Funktion der obigen Formel in $kT$ über. Wenn also bei höheren Temperaturen das Leitvermögen von $\nu$ abhängen soll, muß es in der Weise geschehen, daß die anderen Größen von $\nu$ abhängen. Speziell ist zu erwarten, daß die Funktion $\varepsilon/a^2$ eine starke Abhängigkeit von $\nu$ zeigen wird.

---

1) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. 51. p. 193. 1916. — K. Onnes, Comm. from the phys. lab. of Leiden Nr. 119 p. 23. 1911.

2) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. 51. p. 197. 1916.

3) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 13. p. 351. 1916.

| Gruppe im period. System | Stoff | $\frac{\varepsilon}{a^3} \cdot 10^{-45}$ | $\varkappa \cdot 10^{-12}$ |
|---|---|---|---|
| I′ | Li | 4,3 ? | 8,7 |
| | Na | 4,9 | 3,6 |
| | K | 1,8 | 2,1 |
| | Rb | 0,78 | 1,4 |
| | Cs | 0,37 | 0,9 |
| I″ | Cu | 47 | 6,7 |
| | Ag | 35 | 4,6 |
| | Au | 24 | 4,0 |
| II′ | Be | 6,1 ? | 20,3 |
| | Mg | 9,1 | 6,9 |
| | Ca | 2,7 | 4,6 |
| | Sr | 0,64 | ? |
| II″ | Zn | 11 | 4,9 |
| | Cd | 6 | 3,0 |
| | Hg | 1,7 | 2,2 |
| V″ | As | 11 | ? |
| | Sb | 7 | 3,9 |
| | Bi | 0,2 | 2,2 |
| VIII′ | Fe | 8,4 | 8,4 |
| | Ru | ? | ? |
| | Os | 6,7 | ? |
| VIII″ | Co | 8,4 ? | 8,4 |
| | Rh | 13,4 | ? |
| | Ir | 9,5 | 5,4 |
| VIII‴ | Ni | 11,2 | 8,3 |
| | Pd | 5,8 | 6,0 |
| | Pt | 5,6 | 5,2 |

Die Tabelle ist ausgerechnet für die Gruppen, wo die notwendigen Daten vorliegen.

Aus diesen Zahlen geht die folgende Regel hervor:

*Innerhalb jeder Gruppe des periodischen Systems ändert sich das Verhältnis* $\frac{\varepsilon}{a^3}$

*in ähnlicher Weise wie die Schwingungszahl der Atome.*

Von dieser Regel weichen nur die drei Stoffe Li, Be und Co ab, insofern als das Verhältnis hier kleiner als erwartet ist. Hier ist aber zu bemerken, daß das Leitvermögen der Metalle wahrscheinlich nicht selten durch Verunreinigungen beträchtlich herabgesetzt ist, so daß der wahre Wert des obigen Verhältnisses [infolge (16)] größer sein kann als berechnet.

Nach Lenards Versuchen muß man erwarten, daß $a$ für die verschiedenen Atome nicht sehr verschieden ist. Wenn dies sich als richtig erweisen sollte, wäre damit die folgende Regel bestätigt:

*Innerhalb jeder Gruppe des periodischen Systems ändert sich die Emissionszahl $\varepsilon$ der Atome, ähnlich wie ihre Schwingungszahl.*

Die Frage nach einer einfachen Proportionalität zwischen $\varepsilon$ und $\nu$ wäre dann nahegelegt.

Die Tatsache, daß das Verhältnis $\varepsilon/a^3$, und damit auch $\varepsilon$, für die verschiedenen Atomgruppen sehr verschiedene Werte hat, bietet keine Schwierigkeit. Es ist vielmehr eben, was man erwarten konnte. Die verschiedenen Atomgruppen unterscheiden sich voneinander durch eine verschiedene Struktur, und die Emissionszahl muß von der Struktur abhängen.

### Numerische Ausrechnungen.

Nach dem Obigen wird es von größtem Interesse sein, eine möglichst genaue Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $a$ zu erhalten. Setzt man voraus, daß ein Atom in gasförmigem Zustande dasselbe Absorptionsvermögen besitzt wie im festen Zustande (welches nach Strutt für sehr große Elektronengeschwindigkeiten richtig ist), so kann $a$ aus Lenards Versuchen berechnet werden.

Man erhält

$$a \infty 10^{-15}$$

als einen mittleren Wert. Dieser Wert ist sicher zu groß für die Atome im festen Zustande, wenn die Elektronengeschwindigkeiten klein sind. Die absorbierenden Atome im Metall sind nämlich im Durchschnitt nicht neutral. Aber im Metall wird das Kraftfeld eines geladenen Atoms durch die Kraftfelder der Nachbaratome beeinflußt und, wie man leicht einsieht, geschwächt, wodurch auch $a$ vermindert wird. Nur für sehr große Geschwindigkeiten, wo nur ein kleiner zentraler Teil des Atomfeldes für die Absorption wirksam ist, sind die Nachbaratome ohne Einfluß.

Um die Größenordnung der verschiedenen Größen zu sehen, setzen wir versuchsweise

$$a \infty 10^{-16}.$$

Für Fe, wo

$$c \infty 10^{23},$$

gibt das nach (12)

$$l \infty 10^{-7}.$$

Dies in (1) eingesetzt, gibt unter Benutzung von (4)

$$n \infty 10^{23}$$

und hieraus durch (15)

$$\varepsilon \infty 10^{14}.$$

Diese Zahlen, welche sich auf Lenards Absorptionskoeffizient stützen, sind eben solche Werte, wie man sie erwarten konnte. Der Diameter des Atoms ist von der Größenordnung $10^{-8}$, und kleiner kann die freie Weglänge nicht sein. Auf der anderen Seite kann man sich schwer vorstellen, daß ein Elektron im Metall viele Atome passieren kann, ohne absorbiert zu werden. Was die Größen $n$ und $\varepsilon$ betrifft, so sind sie durch $l$ bestimmt. Eine mögliche Schwierigkeit bietet der Umstand, daß $n$ von derselben Größenordnung wie $c$ zu sein scheint. Wenn die Theorie nicht im Gegensatze zu der Theorie der spezifischen Wärme stehen soll, muß $n$ gegen $c$ klein sein. Ob dies der Fall ist, kann nur eine genaue Messung von $\alpha$ entscheiden. Wenn solche Messungen als Resultat ergeben sollten, daß $n$ gegen $c$ nicht klein ist, steht noch der Ausweg offen, daß die spezifische Wärme teilweise durch freie Elektronen bedingt ist. Die Energie der freien Elektronen wird ja durch dieselbe Funktion ausgedrückt wie die Schwingungsenergie der Atome.

Die obigen Zahlen, welche wegen der Unsicherheit des Absorptionskoeffizienten nur eine grobe Annäherung beanspruchen, geben uns ein etwas überraschendes Bild von den Vorgängen im Metall. Die übliche gaskinetische Theorie behandelt die Elektrizitätsleitung, als ob sie in den aufeinander folgenden Augenblicken von denselben individuellen Elektronen vermittelt würde. Das ist aber gar nicht der Fall. Die Elektronen, welche in einem gegebenen Augenblicke frei sind und die Elektrizitätsleitung vermitteln, werden durchschnittlich in ca. $10^{-14}$ Sek. absorbiert und dann ihre Rolle von neuen freigewordenen Elektronen übernommen. Ein Eisenatom sendet in der Sekunde die enorme Zahl von ca. $10^{14}$ Elektronen aus und absorbiert in derselben Zeit dieselbe Zahl.

Es wird hiernach von größtem Interesse sein, eine möglichst genaue Bestimmung von $a$ im festen Zustande und für hinreichend kleine Elektronengeschwindigkeiten zu erhalten. Die obige Theorie geht über die Erfahrung hinaus, insoweit als sie die Richtigkeit der Lenardschen Annahme voraussetzt, daß $a$ bei abnehmender Elektronengeschwindigkeit einen Grenzwert erreicht. Wenn diese Annahme nicht zutreffen sollte, wird damit der Charakter der Theorie nicht geändert, nur werden die Formeln etwas komplizierter, da man für jede Geschwindigkeit einen speziellen Absorptionskoeffizienten einführen muß.

**Zusammenfassung.**

Drudes Formel der Elektrizitätsleitung

$$\varkappa = \frac{1}{2}\,\frac{e^2}{m}\,\frac{nl}{v}$$

wird, von einer eventuellen Korrektion des Zahlenfaktors abgesehen, als unangreifbar angesehen, Unter Benutzung der neuesten Resultate Lenards werden die drei unbekannten Größen $n$, $l$ und $v$ eliminiert und für sie die folgenden Atomkonstanten eingeführt:

$\nu$ = Schwingungszahl eines Atoms,

$\varepsilon$ = Emissionszahl eines Atoms,

$a$ = Absorptionskoeffizient eines Atoms.

Der Koeffizient $a$ ist mit Lenards Koeffizienten $\alpha$ durch die folgende Beziehung verbunden

$$a = c\alpha\,,$$

wo $c$ die Atomzahl pro Kubikzentimeter bedeutet.

Die Theorie gibt dann für die elektrische Leitfähigkeit die folgende Formel

$$\varkappa = \frac{e^2\varepsilon}{6ca^2}\,\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}{h\nu}$$

und eine entsprechende Formel für die Wärmeleitung.

Folgende Tatsachen werden durch die Formel erklärt:

1. Der elektrische Widerstand ist bei höheren Temperaturen angenähert der absoluten Temperatur proportional.

2. Die Änderung des Widerstandes hängt in erster Reihe von der Energieänderung des Stoffes ab.

3. Der Widerstand nähert sich bei abnehmender Temperatur dem Grenzwerte Null.

4. Bei tiefen Temperaturen folgen die Widerstandskurven der verschiedenen Substanzen einander in derselben Reihenfolge wie die Schwingungszahl der Atome (Schimanks Gesetz).

5. In dem periodischen Systeme ist die Leitfähigkeitskurve von einer ähnlichen Form wie die Kurve der Atomvolumina (C. Benedicks).

6. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist die Leitfähigkeit desto größer, je größer die Elektroaffinität der Atome ist (C. Benedicks).

Aus Lenards Versuchen kann die Größenordnung von $a$, und somit auch von den anderen Größen berechnet werden. Die gefundenen Zahlen sind solche, wie man sie von anderen Gesichtspunkten aus erwarten konnte.

Christiania, den 31. Oktober 1917.
Physik. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 23. Februar 1918.)

## 4. *Über ein Braunsches Rohr mit Glühkathode und einige Anwendungen desselben;* von *Curt Samson.*

(Berliner Dissertation.)

Das Arbeiten mit Braunschen Röhren, die zur Erzeugung der Kathodenstrahlen nur die Stoßionisation benutzen, hat verschiedene Nachteile. Zunächst ist man zur Erzeugung der Entladung auf eine Influenzmaschine angewiesen, deren Wirksamkeit, besonders wenn sie nicht von geschlossener Bauart ist, oft von der Feuchtigkeit der Luft stark abhängt; außerdem bleibt ihre Stromstärke meist unter einer ziemlich tiefen Grenze. Zweitens muß man, da die Härte eines von der Pumpe abgeschmolzenen Rohres ständig zunimmt, bei größeren Arbeiten das Rohr dauernd in Verbindung mit der Luftpumpe lassen, was eine umständliche und schwer bewegliche Anordnung ergibt. Schließlich macht die bei jedem Versuch wechselnde Härte des Rohres Schwierigkeiten.

Alle diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man auf die Stoßionisation verzichtet und mittels einer Glühkathode eine nur von Elektronen getragene Entladung erzeugt. Der Strom zum Betriebe kann dann von Hochspannungsdynamos oder Akkumulatorenbatterien geliefert werden, deren Benutzung keine Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Man kann ferner das Rohr, sobald das Vakuum genügend hoch getrieben ist, von der Pumpe trennen; das lästige Arbeiten mit der Luftpumpe fällt also fort. Schließlich hat auch der Kathodenstrahl bei gleicher Temperatur und sonst gleichen Umständen stets die gleiche Härte, was bei messenden Versuchen von großer Bedeutung ist. Über die Konstruktion eines Braunschen Rohres mit Glühkathode soll nachstehend berichtet werden.

### Vorversuche.

Für die Kathode fand nicht ein Oxydblech Verwendung, obwohl ein solches zur Erzeugung eines wohldefinierten Strahlenbündels, wie es im Braunschen Rohr notwendig ist, am ge-

eignetsten erscheint. Zwar ist nach neueren Versuchen[1]) die Möglichkeit sichergestellt, ein sehr hohes Vakuum sowohl wie die Beschaffenheit des Oxydfleckes auch bei starkem und andauerndem Glühen unverändert zu erhalten. Jedoch ist die Entgasung des Platin- oder Platiniridiumbleches so schwierig und vor allem so zeitraubend, daß von diesem Wege hier abgesehen wurde. Vielmehr wurde als Elektronenquelle ein glühender Wolframdraht, wie er bei den Coolidge-Röntgenröhren gebräuchlich ist, in Form einer ebenen Spirale benutzt. Um die Elektronen in die Bahn eines Strahles zu zwingen, wurde nach einem Verfahren, das Herr Prof. A. Wehnelt zuerst angegeben hat,[2]) ein Zylinder über die Spirale geschoben. Dieser wird mit auf das Potential der Kathode gebracht und gibt durch seine elektrostatische Wirkung den Elektronen eine einheitliche Richtung. Die günstigste Größe und Stellung des Zylinders, sowie die Anordnung des Glühdrahtes und die Befestigung am Glase auszuprobieren, war der Zweck der Vorversuche.

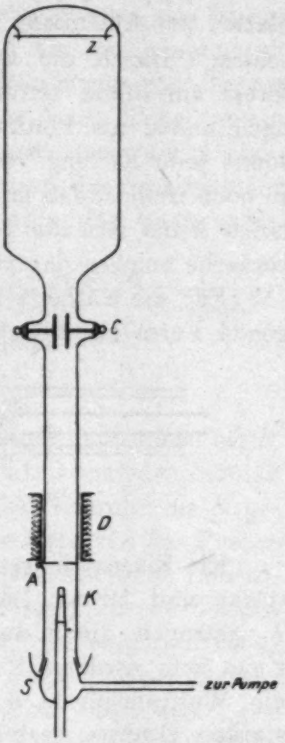



Fig. 1.

Diese wurden mit einem Rohr von folgender Form angestellt (Fig. 1):

In dem 4 cm weiten Rohr, ist bei *K* die Kathode eingesetzt. Um an ihr leicht Änderungen vornehmen zu können, trägt das Rohr bei *S* einen Schliff mit Quecksilberdichtung, was eine senkrechte Stellung des Ganzen notwendig macht. Die Anode *A* war bei den Vorversuchen eine Aluminiumscheibe von 2 mm Dicke mit einer Durchbohrung von 1 mm;

1) W. Germershausen, Ann. d. Phys. **51**. p. 705—767 und 847 bis 880. 1916.

2) Vgl. die Schlußbemerkung in der Arbeit von Westphal, „Potentialmessungen an glühenden Oxydkathoden“ in den Verh. d. Deutschen Phys. Gesellsch. 10. Jahrg. Nr. **11**. p. 401. 1908.

sie füllte den Querschnitt des Rohres nahezu vollständig aus. Die Platindurchführung durch das Glas war möglichst wenig abstehend gemacht, damit sich die Spule $D$ darüber hinwegschieben ließ. Ihr longitudinales Magnetfeld konzentrierte die noch nicht völlig parallelen Strahlen. $C$ sind die Kondensatorplatten zur Ablenkung des Kathodenstrahles, $Z$ ist der Leuchtschirm. Durch die Quecksilberdichtung wurden Fettdämpfe direkt am Rohre vermieden; da auch sämtliche Verbindungen nach außen als Platindurchführungen ausgebildet waren und somit jede Kittung vermieden wurde, ließ sich das Vakuum so hoch treiben, daß mit einem Induktorium von 20 cm Funkenlänge keine Entladung mehr zu erzielen war. Für die Vorversuche reichte das vollständig aus.

Für die Kathode wurde nach langwierigen Versuchen folgende Form als die günstigste befunden (Fig. 2):

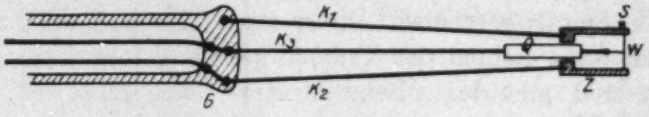



Fig. 2.

Ein Eisenzylinder $Z$ von 7 mm lichter Weite, 1 mm Wandstärke und 10 mm Länge wird von 2 Kupferdrähten $K_1$ und $K_2$ getragen, die in das Glasrohr $G$ eingeschmolzen sind. 1 bis 2 mm vom vorderen Rande des Zylinders entfernt befindet sich die Wolframspirale $W$, die aus 3 Windungen eines 0,2 mm starken Drahtes besteht und deren Ebene senkrecht zur Zylinderachse ist. Ihr mittleres Ende ist in einen dritten Kupferdraht $K_3$ eingeschweißt, der, durch ein Quarzröhrchen $Q$ isoliert, durch die Bodenöffnung des Zylinders hindurchgeht und ebenfalls bei $G$ in das Glasrohr eingeschmolzen ist. Das äußere Ende der Spirale ist durch einen kleinen Einschnitt des Zylinderrandes nach außen geführt und dort durch eine kleine Schraube $S$ festgeklemmt. Der Strom zum Glühen wird durch $K_2$ und $K_3$ zugeführt.

Nachdem mit dieser Kathode auf dem Leuchtschirm ein Fluoreszenzfleck von genügender Helligkeit und Schärfe erhalten worden war, wurde zum Bau des eigentlichen Rohres geschritten, das für die späteren Versuche verwendet werden sollte.

**Die Herstellung der Braunschen Röhre.**

Das endgültige Rohr hatte folgende Form (Fig. 3):

*K* ist die eben beschriebene Kathode. Da die oben erwähnte, kurz gehaltene Schmelzstelle an der Anode verschiedentlich Anlaß zu Sprüngen und Durchschlagungen des Glases gegeben hatte, war hier die Anode *A* als ein Aluminiumzylinder ausgebildet, der dicht an die Wandungen des Rohres anschloß und am Ende durch eine Platte *N* aus Nickel (wegen des höheren Schmelzpunktes) verschlossen war; die Durchbohrung war wieder 1 mm. Die Entfernung der Nickelscheibe von der Kathode betrug 5 cm. Die Verbindung nach außen

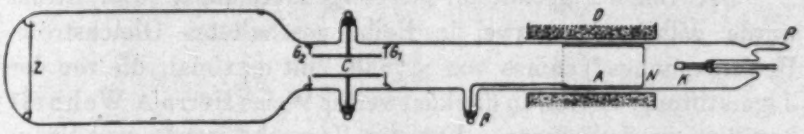



Fig. 3.

erfolgt weiter rückwärts durch eine normale Schmelzstelle bei *B*. Unterhalb von *B* war jeder seitliche Ansatz vermieden, so daß die Konzentrationsspule *D* leicht über das Glasrohr bis *B* geschoben werden konnte. Bei *P* wurde das Rohr von der Pumpe abgeschmolzen. *Z* ist der intensiv blau fluoreszierende Leuchtschirm. Die blaue Fluoreszenz ist für photographische Zwecke besonders geeignet, da die Platten dafür am empfindlichsten sind. *C* ist der Ablenkungskondensator; seine Platten bestanden aus Aluminium, waren 6 cm lang, 3 cm breit und 1 cm voneinander entfernt. Davor und dahinter befanden sich 2 Glimmerscheiben $G_1$ und $G_2$, $G_1$ mit einer Durchbohrung von 8 mm, $G_2$ von 10 mm; sie sollten etwaige diffuse oder sekundäre Elektronen von den Platten fernhalten und deren Aufladung verhindern.

Das Auspumpen wurde unter Anwendung der bekannten Mittel zur Erreichung eines möglichst guten Vakuums, wie Erhitzung des ganzen Rohres, in die Zuleitung eingeschaltete Kühlung mit flüssiger Luft usw., vorgenommen, und zwar mit einer rotierenden Gaede-Quecksilberpumpe. Um das Rohr, das eine Länge von 1 m besitzt, einer möglichst gleichmäßigen Erhitzung zu unterwerfen, wurde ein elektrischer Ofen gebaut. Dieser bestand aus einem 18 cm weiten, 1,20 m langen, dünn-

wandigen Eisenrohr, das unter Zwischenlage von Asbest mit Eisendraht umwickelt und mit einer dicken Asbestschicht umhüllt war. Er lieferte bei direktem Anschluß an 220 Volt eine Temperatur von 365° C. Auf dieser Temperatur wurde das Rohr während 10 Stunden gehalten, unter gleichzeitigem Pumpen und stärkstem Glühen der Kathode. Außerdem wurden, solange noch Entladung durch das Rohr möglich war, durch sämtliche vorhandenen Elektroden Entladungen eines Induktors geschickt, um auch aus den Elektroden alle Gase auszutreiben. Nach 10 Stunden wurde das Rohr von der Pumpe abgeschmolzen.

Der Betrieb gestaltete sich folgendermaßen. Der Strom wurde geliefert von zwei in Reihe geschalteten Gleichstrom-Hochspannungsdynamos von je 5000 Volt maximal, die von der Jagorstiftung, Berlin, in dankenswerter Weise Herrn A. Wehnelt bewilligt worden waren. Für die Versuche wurde eine Spannung von 9000—9300 Volt verwandt, und zwar wurde die Kathode auf das entsprechende negative Potential gebracht, während die Anode geerdet war. Der Strom für die Glühkathode wurde von einer dreizelligen Akkumulatorenbatterie geliefert, die ebenso wie der zum Glühstromkreis gehörige Schalter, der Regulierwiderstand und das Ampèremeter durch Parafinklötze isoliert war. Die Drillungsspule hatte eine Länge von 15 cm und war mit 8 Lagen zu je 125 Windungen eines 0,8 mm starken Kupferdrahtes bewickelt. Die für ihre günstigste Wirkung nötige Stromstärke hing von der Härte des Kathodenstrahles ab und lag bei den Versuchen ungefähr bei 0,5 Amp.

Es ergab sich bei geeigneter Temperatur des Glühfadens und Stromstärke in der Drillungsspule ein intensiv leuchtender blauer Fleck von ungefähr 5 mm Durchmesser auf dem Fluoreszenzschirm; Helligkeit und Schärfe waren genügend, um das Rohr zu photographischen Kurvenaufnahmen durchaus geeignet zu machen.

Für die Güte des erreichten Vakuums sprechen folgende Umstände: 1. Bei einem kurzen Versuche wurden Parallelfunkenstrecken bis zu 25 cm von einem Induktor überbrückt. Der Versuch wurde nicht fortgesetzt, weil zu große Gefahr besteht, daß das Rohr durchschlagen wird. 2. Die Bahn des Kathodenstrahles im Rohr war absolut unsichtbar, ein Zeichen,

daß keine Ionisation mehr auftrat wegen des Mangels an Gasresten.

Die Werte des durch das Rohr gehenden Stromes und des Potentials in Abhängigkeit von der Stärke des Glühstromes sind in folgenden Tabellen zusammengestellt; bei Tabelle 1 wurde nur eine der beiden erwähnten Hochspannungsdynamos benutzt, bei der zweiten beide in Reihe geschaltet.

Tabelle 1.

| Glühstrom Amp. | Strom im Rohr Milliamp. | Potential Volt |
|---|---|---|
| 1,9 | 0,05 | 4500 |
| 2,0 | 0,25 | 4480 |
| 2,1 | 0,9 | 4450 |
| 2,2 | 2,2 | 4400 |
| 2,3 | 4,5 | 4100 |
| 2,4 | 8,75 | 3600 |

Tabelle 2.

| Glühstrom Amp. | Strom im Rohr Milliamp. | Potential Volt |
|---|---|---|
| 1,9 | 0.2 | 9320 |
| 2,0 | 0,55 | 9300 |
| 2,1 | 1,75 | 9250 |
| 2,2 | 3,5 | 9100* |
| 2,3 | 6,1 | 9000* |
| 2,4 | 10,2 | 8670 |

Die mit * bezeichneten Fälle wurden bei den Versuchen meist verwendet.

In einer dritten Tabelle sind schließlich noch Werte aufgeführt, die ein Bild von der Härte des Strahles bei verschiedenen Spannungen geben. In Spalte 1 stehen die benutzen Potentiale, in Spalte 2 die Spannungen, die an die Kondensatorplatten angelegt werden müssen, um die größtmögliche Ablenkung des Fleckes, — ungefähr 5 cm — hervorzurufen. Man sieht, daß bei dem geringsten benutzten Potential von 1500 Volt bereits 33 Volt dazu ausreichen. In Spalte 3 stehen die in der Konzentrationsspule anzuwendenden Stromstärken, die natürlich immer kleiner werden, je weicher der Strahl wird. Alle Zahlen der Tabelle beziehen sich auf dieselbe Glühstromstärke.

Tabelle 3.

| Benutzte Spannung Volt | Zur Erreichung des maximalen Ausschlags nötige Spannung Volt | Stromstärke in der Drillungsspule Amp. |
|---|---|---|
| 9000 | 220 | 0,52 |
| 7000 | 150 | 0,44 |
| 5000 | 105 | 0,37 |
| 3000 | 58 | 0,26 |
| 1500 | 33 | 0,20 |

Es ist noch zu bemerken, daß eine Verwendung des Rohres zu Versuchszwecken unterhalb 3000 Volt wegen der geringen Helligkeit des Fleckes kaum noch möglich ist.

### Messung hoher Wechselspannungen mit Hilfe einer Braunschen Röhre.

Eine Anordnung, die eine Messung beliebig hoher Wechselspannungen ermöglicht, ist in Fig. 4 dargestellt.

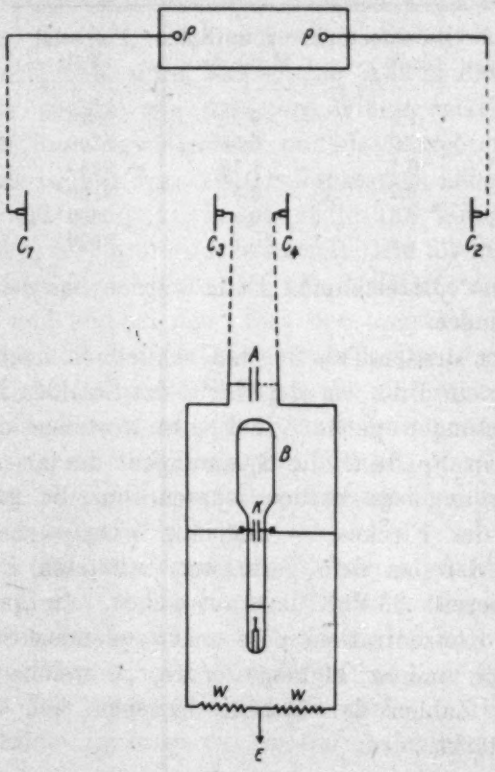



Fig. 4.

$PP$ seien die Pole der zu messenden hohen Wechselspannung. Sie sind verbunden mit zwei einander gegenüberstehenden isolierten Platten $C_1$ und $C_2$. Zwischen diesen befinden sich zwei gleichartige Platten $C_3$ und $C_4$, die mit den Ablenkungsplatten $K$ des Braunschen Rohres $B$ verbunden sind. Die Entfernungen $C_1C_3$ und $C_2C_4$ werden stets genau gleich gehalten, so daß in der Mitte zwischen $C_3$ und $C_4$ das Potential 0 herrscht. Die Platten $C_1$ und $C_2$ wirken influenzierend auf $C_3$ und $C_4$ und die damit verbundenen Platten $K$. Der Fluoreszenzfleck erleidet daher eine Ablenkung und wird bei schnellen Wechselspannungen in eine Linie auseinandergezogen, deren Länge wohlbestimmt und gut meßbar ist. Sie hängt bei unveränderter Spannung an den Polen $P$ von zwei Umständen ab: 1. Von der Härte des Kathodenstrahles im Braunschen Rohr. Was diesen Punkt betrifft, so ist von Wichtigkeit, was bereits anfangs erwähnt wurde, nämlich daß bei einem Rohr mit Glühkathode die Härte bei derselben Temperatur, d. h. bei derselben Glühstromstärke stets dieselbe ist, während sie sich bei anderen Röhren wegen des wechselnden Gasdruckes fortwährend ändert. 2. Von der Stellung der Platten $C_1C_2C_3C_4$. Je geringer die Entfernung $C_1C_3$ bezw. $C_2C_4$ ist, desto größer ist der Ausschlag des Leuchtfleckes. Auf dieser Veränderlichkeit des Ausschlages mit der Entfernung der Platten beruht der Gedankengang der Methode. Zunächst muß das Rohr durch Vergleich mit einem Spannungsmesser geeicht werden, d. h. man muß die zu einer bestimmten Länge der Leuchtlinie bei einer bestimmten Stellung der Platten gehörige Spannung ermitteln. Das Voltmeter zeigt dabei den Effektivwert, während die Länge der Linie durch den Maximalwert gegeben ist. Wählt man sinusförmigen Wechselstrom, so ist der Maximalwert gleich dem $\sqrt{2}$-fachen des Effektivwertes, und damit ist die Eichung vollzogen. Man wird dabei die Spannung möglichst groß wählen, jedoch immer noch so, daß die Anwendung eines Voltmeters von genügender Genauigkeit eben noch möglich ist. Im vorliegenden Falle wurde die Eichung bei 9000—13000 Volt vorgenommen.

Hierbei ergab sich eine kleine Schwierigkeit, die jedoch leicht überwunden wurde. Beim Anlegen der Wechselspannung an die Kondensatorplatten zeigte sich nämlich eine Unregel-

mäßigkeit der Wechselstromkurve, die hauptsächlich in einer Verschiebung der Nullinie bestand. Die Ursache hierfür ist in einer Aufladung einer der Platten durch verstreute Elektronen zu suchen; die auf Seite 8 erwähnten Glimmerplatten hatten also wohl ihren Zweck nicht ganz erfüllt. Doch dürfte sich dieser Fehler beim Bau eines neuen Rohres durch eine bessere Anordnung wahrscheinlich vermeiden lassen. Die Störung verschwand, als ein großer Widerstand $WW$ den Platten parallel geschaltet wurde, dessen Mitte geerdet war, so daß störende Ladungen abfließen konnten. Der Widerstand wurde gebildet von zwei genau gleich langen Stücken einer Kapillaren, die mit einer Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol gefüllt waren. Sie wurden hintereinander geschaltet, die Enden mit den Platten verbunden und die gemeinsame Mitte zur Erde abgeleitet. Auf den Gedankengang der Methode hat die Einschaltung dieses Widerstandes keinen Einfluß.

Nachdem in der erläuterten Weise das Rohr geeicht ist, kann man den Meßbereich in folgender Weise beliebig nach oben verschieben. Man vergrößert, ohne die Spannung $PP$ zu ändern, die Entfernung $C_1 C_3$ (und entsprechend $C_2 C_4$) so weit, daß die Länge der Fluoreszenzlinie auf einen (nicht zu kleinen) Bruchteil des vorherigen Wertes zurückgeht. War die ursprüngliche Länge $l_1$ und entsprach ihr die Spannung $V_1$, so zeigt nunmehr die kleinere Länge $l_2$ dieselbe Spannung $V_1$ an. Steigert man dann, ohne die Stellung der Platten zu ändern, die Spannung bei $P$ so weit, daß wieder der frühere Ausschlag $l_1$ erreicht wird, so bedeutet dieser jetzt eine Spannung

$$V_2 = \frac{l_1}{l_2} V_1 .$$

Andere dazwischen liegende und höhere Werte ergeben sich durch leichte Rechnung. Dabei ist angenommen, daß die Ablenkung des Fleckes auf dem Leuchtschirm der Spannung an den Platten $K$ proportional ist. Es wurde an dem hier gebrauchten Rohr festgestellt, daß diese Annahme richtig ist. Dazu genügte die Netzspannung von 220 Volt, die den Fleck fast bis zum Rande des Schirmes ablenkte. Mit einem Präzisionsvoltmeter konnte keine Abweichung von der Proportionalität festgestellt werden.

Durch wiederholte Anwendung des geschilderten Verfahrens kann man zur Messung beliebig hoher Spannungen gelangen; dabei entfernen sich die Platten $C_1$ und $C_3$ bezw. $C_2$ und $C_4$ immer weiter voneinander. Sollte ihre Entfernung unbequem groß werden, so kann man den Zweck, den Ausschlag des Leuchtfleckes zu reduzieren, auch dadurch erreichen, daß man geringe Kapazitäten $A$ (Fig. 4) den Ablenkungsplatten des Braunschen Rohres parallel schaltet.

Es besteht keine Schwierigkeit, nachdem das Rohr geeicht und der zu jeder Stellung der Platten gehörige Meßbereich festgestellt ist, von sinusförmigem Wechselstrom zu andersartigen Wechselströmen überzugehen, z. B. zu denjenigen, die man bei Verwendung unterbrochenen Gleichstromes auf der Primärseite eines Induktoriums erhält.

Um diese Meßmethode praktisch zu erproben, wurden die Potentiale bestimmt, die nötig sind, um mit einem Induktor einen Funken zu erzeugen, und zwar bei Anwendung von unterbrochenem Gleichstrom. Für den hochgespannten Gleichstrom einer Influenzmaschine und bei kräftiger Ionisation der Funkenstrecke sind diese sogenannten Funkenpotentiale von Herrn Müller[1]) gemessen worden. Ionisationsmittel wurden, abgesehen von einer kleinen Versuchsreihe, im vorliegenden Falle nicht angewandt, weil nur die Frage untersucht werden sollte, welche momentanen Werte die Spannung an den Sekundärklemmen eines Induktors erreicht, ehe unter normalen Verhältnissen die Entladung einsetzt.

Es wurde zunächst ein photographisches Bild des Potentialverlaufs bei einem Funkenübergang angefertigt[2]), indem der Leuchtfleck des Braunschen Rohres während seiner Bewegung auf eine senkrecht dazu bewegte photographische Platte projiziert wurde. Der zeitliche Verlauf des Potentials ergab das Bild der Fig. 5; es zeigten sich zwar geringe Verschiedenheiten, je nachdem, welche Form die Elektroden hatten und

---

1) C. Müller, Diss. Berlin 1908, Ann. d. Phys. 28. p. 585—620. 1909.

2) Diese photographische Aufnahme wurde mit der Anordnung gemacht, die zu den späteren Untersuchungen an Röntgenröhren diente (vgl. p. 624, Fig. 8). Man hat sich nur dort an Stelle des Röntgenrohres die Funkenstrecke gesetzt zu denken.

ob der Funke lichtbogenartig war oder nicht, der Charakter der Kurve aber war stets der gleiche.

Das Potential steigt bis zu einer bestimmten Höhe *A* an, dann erfolgt ein so schneller Abfall, daß kein photographischer Eindruck hinterbleibt. Bei *B* setzt die Kurve wieder ein und es folgt dann das Ausschwingen des Induktors. Der Abfall von *A* nach *B* wird hervorgerufen durch das Einsetzen des Funkens, und der Punkt *A* ergibt direkt das oben definierte

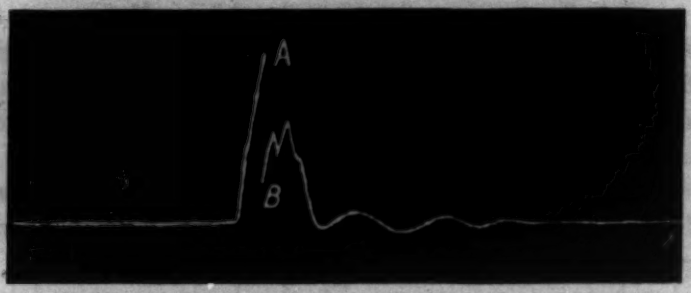



Fig. 5.

Funkenpotential. Die Ausmessung wurde nicht an einer Einzelentladung auf der photographischen Platte vorgenommen. Vielmehr wurde das Bild des Leuchtfleckes auf eine auf Mattglas befindliche Skala projiziert. Dann wurde mit einem Turbinenunterbrecher ein dauernder Funkenstrom erzeugt; dabei beschreibt der leuchtende Punkt auf der Skala eine Linie, deren Länge mit der Lupe abgelesen und in der angegebenen Weise zur Bestimmung des Potentials benutzt wurde.

Es wurden auf diese Weise folgende Funkenpotentiale bestimmt, die in Tabelle 4 zusammengestellt sind:

1. Zwischen Kugeln von 2,5 cm Durchmesser (Spalte 1).

2. Zwischen den von Müller benutzten schalenförmigen Elektroden mit kleinen Erhebungen in der Mitte (Spalte 2). Zum Vergleich sind die Müllerschen Gleichstromwerte für dieselben Elektroden daneben aufgeführt (Spalte 3).

3. Zwischen Spitze und Platte. Die Spitze bildete den positiven Pol; die Platte hatte einen Durchmesser von 8 cm (Spalte 4).

Tabelle 4.

| Entfernung | Potential | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Kugeln von 2,5 cm Durchmesser | Schalen von Müller | Müllersche Werte für Gleichstrom | Spitze und Platte |
| cm | Volt | | | |
| 0,5 | 21600 | 14800 | 17420 | 8700 |
| 1,0 | 47200 | 45700 | 22950 | 21800 |
| 1,5 | 69400 | 83500 | 44510 | 33400 |
| 2,0 | 95700 | 124000 | 56530 | 44700 |
| 2,5 | 121000 | 162000 | 68720 | 58400 |
| 3,0 | 145000 | 204000 | 81140 | 77200 |
| 3,5 | 170000 | 245000 | 92400 | 92700 |
| 4,0 | 195000 | 297000 | 103800 | 106000 |
| 4,5 | 221000 | | 114600 | 116000 |
| 5 | 243000 | | 126500 | 124000 |
| 6 | 280000 | | | 146000 |
| 7 | 311000 | | | 164000 |
| 8 | 338000 | | | 182000 |
| 9 | 346000 | | | 196000 |
| 10 | 357000 | | | 208000 |
| 12 | | | | 230000 |
| 14 | | | | 257000 |
| 16 | | | | 281000 |
| 18 | | | | 306000 |
| 20 | | | | 332000 |
| 22 | | | | 358000 |
| 24 | | | | 388000 |
| 26 | | | | 413000 |
| 28 | | | | 450000 |
| 30 | | | | 493000 |
| 32 | | | | 530000 |
| 34 | | | | 572000 |
| 36 | | | | 620000 |
| 38 | | | | 671000 |
| 40 | | | | 722000? *) |

*) Vgl. die Erklärungen auf p. 620.

Es war von vornherein anzunehmen, daß sich bedeutend höhere Werte ergeben würden als bei Gleichstrom. Schon hier traten ja oft Verzögerungen der Funken ein, die sich auf eine Reihe von Sekunden erstreckten. Es ist klar, daß bei dem außerordentlich schnellen Anstieg des Potentials an den Sekundärklemmen eines Induktors nach der plötzlichen Unterbrechung des Primärstromes die Funkenverzögerung

eine sehr große Rolle spielen muß, und zwar in dem Sinne daß das Potential viel höher ansteigt, als zur Erzeugung eines Funkens bei genügend langem Warten nötig wäre. Auf diese Weise wären wohl teilweise auch die viel kleineren Werte zu erklären, die in der Arbeit von Steinmetz[1]) angegeben werden. Bei dem dort benutzten Wechselstrom steigt das Potential immer noch sehr viel langsamer an als bei Verwendung unterbrochenen Gleichstromes, so daß wegen der Funkenverzögerung ungleich höhere Einsatzpotentiale anzunehmen sind. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, daß in der vorliegenden Arbeit bei den großen Funkenlängen der mangelnde elektrostatische Schutz, auf den wegen des nur orientierenden Charakters dieser Versuche keine besondere Rücksicht genommen wurde, die Resultate etwas zu groß erscheinen läßt. Auch das eigentümliche Ansteigen am Ende der Kurve Fig. 7 deutet auf diesen Verdacht hin. Im übrigen sei auf die Bemerkung am Schluß dieses Teils (S. 623) hingewiesen.

Daß trotzdem die Verhältnisse bei jeder einzelnen Entladung ziemlich gleich waren, bewies die gute Konstanz der Länge der Leuchtlinie bei nicht allzugroßen Funkenlängen. Nur bisweilen zeigte ein bedeutend größerer Ausschlag des Leuchtfleckes das Auftreten anormaler Verhältnisse bei der Entladung an. Eine solche Abweichung wird aber, wie sich aus der Darlegung der Methode ergibt, in die Beobachtung nicht mit einbezogen.

Die Fehler der Methode selbst dürfen 5—6 % kaum übersteigen.

Zu den einzelnen Spalten der Tabelle ist noch folgendes zu bemerken: Die Messungsreihe zwischen den Kugeln wurde nicht weiter fortgesetzt, weil bei größeren Entfernungen die Funkenbahn zu unregelmäßig wird, als daß noch eine brauchbare Messung möglich wäre. In noch höherem Maße gilt dies bei den Müllerschen Schalen. Während Müller angibt, daß der Funke sehr regelmäßig zwischen den Kuppen in der Mitte überging, war das hier durchaus nicht der Fall; vielmehr ging

1) Steinmetz, (Proc. Americ. Inst. Elec. Eng. 1898) hat mit sinusartigem Wechselstrom bei 40 cm Abstand zwischen Spitze und Platte den Wert 220000 Volt gefunden.

bei größeren Entfernungen der Funke in großem Bogen von der einen zur anderen Elektrode und wanderte unruhig auf der ganzen Fläche der Schalen umher, so daß von einer wohldefinierten Funkenlänge nicht mehr gesprochen werden konnte.

Um übrigens auch bei diesen Messungen den Einfluß der Ionisation kurz zu untersuchen, wurde die Funkenstrecke (bei den Müllerschen Schalen) mit einem weichen Röntgenrohr möglichst kräftig ionisiert. Doch konnte ein Einfluß, und zwar

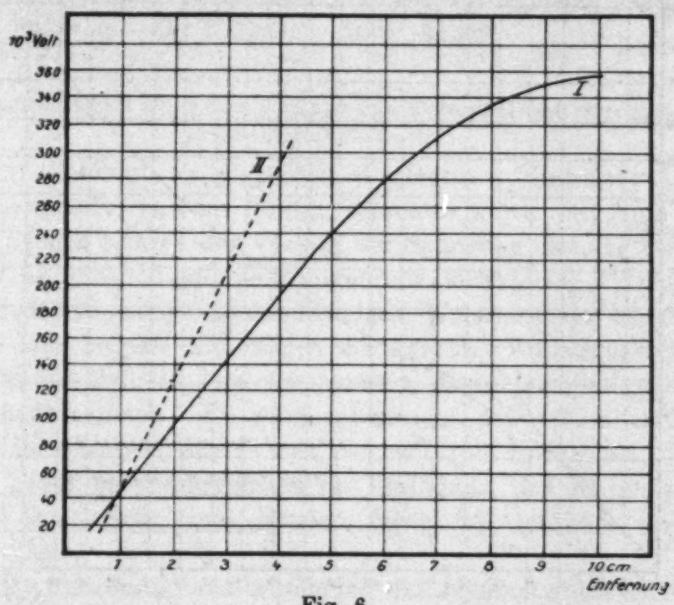



Fig. 6.

im Sinne einer geringen Herabsetzung des Einsatzpotentials, nur bei den kleinen Entfernungen bis zu 1,5 cm festgestellt werden. Bei den größeren Funken zeigte sich keine Veränderung. Es ist wohl einleuchtend, daß bei den sehr kurzen Zeiten, in denen sich die Vorgänge hier abspielen, ein Vergrößerung der Ionenzahl zwischen den Elektroden sich bei größeren Entfernung kaum bemerkbar machen kann.

Einige interessante Bemerkungen knüpfen sich noch an die Kurven, die sich aus den obigen Tabellen ergeben, wenn man die Potentiale als Funktion der Entfernungen graphisch darstellt. Fig. 6 zeigt die Kurven für die Kugeln (I) und die Schalen (II).

Kurve I hat denselben Charakter wie die von Müller bei Gleichstrom ermittelte, insofern als sie nach anfänglichem proportionalem Anstieg allmählich zur Abszissenachse umbiegt. Jedoch ist bemerkenswert, daß die Proportionalität zwischen Entfernung und Potential bis gegen 4,5 cm reicht, während dies bei Müller nur bis etwa 1,5 cm der Fall war (bei Kugeln von 2 cm Durchmesser).

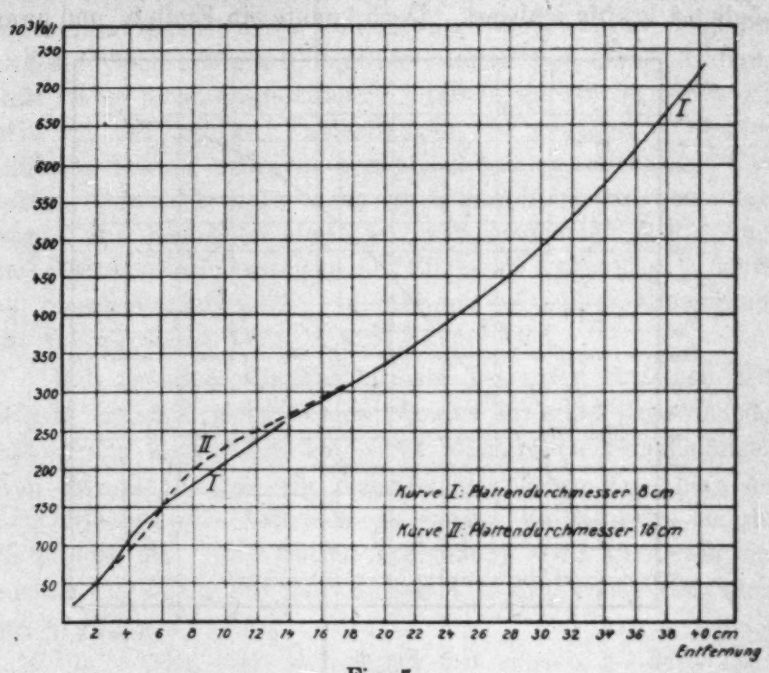



Fig. 7.

Kurve II zeigt in dem untersuchten Intervall genaue Proportionalität zwischen Potential und Entfernung; geringe Abweichungen lagen innerhalb der Fehlergrenze.

In Fig. 7 schließlich ist Kurve I das Bild der in der Tabelle enthaltenen Werte. Die bei der Abszisse 4 cm auftretende Biegung gab zu der Vermutung Anlaß, daß der Plattendurchmesser einen Einfluß habe. Es wurde daher noch eine Messungsreihe mit einer Platte vom doppelten Durchmesser gemacht, die die Vermutung bestätigte. Die zugehörige Kurve ist in Fig. 7 mit II bezeichnet. Sie zeigt eine ähnliche Biegung, die aber in Richtung einer größeren Abszisse verschoben

ist. Für die Entfernungen unterhalb 2 cm und oberhalb 16 cm stimmt die Kurve innerhalb der Fehlergrenze mit der ersten überein.

Sämtliche hier gegebenen Zahlen sind noch nicht als endgültige Werte zu betrachten. Sie haben vielmehr nur den Zweck, den Beweis für die praktische Durchführbarkeit und Brauchbarkeit der angegebenen Methode zur Messung hoher Wechselspannungen zu erbringen. Eingehendere Messungen und erschöpfende Untersuchungen des vorliegenden Gebietes lagen außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

### Untersuchungen über den Verlauf von Potential und Stromstärke am Coolidge-Rohr.

Im Anschluß an die Arbeit von Herrn A. Wehnelt „Über den Potentialverlauf an Röntgenröhren“[1]) wurde mit Hilfe des Braunschen Rohres der Verlauf der Spannung und der Stromstärke an einem Coolidge-Röntgenrohr untersucht. Während Wehnelt zu seinen Untersuchungen Wechselstrom benutzte, wurde hier bei den Aufnahmen ein einzelner Entladungsschlag angewandt, ähnlich dem sogenannten Einschlagverfahren bei Röntgenaufnahmen. Es wäre interessant gewesen, auch hier vergleichsweise Aufnahmen mit Wechselstrom zu machen; doch stand leider kein Induktorium zur Verfügung, das bei Speisung mit Wechselstrom zum Betrieb einer Röntgenröhre ausgereicht hätte.

Die Anordnung zur Aufnahme der Spannungskurven war folgende (Fig. 8).

$J$ sind die Sekundärklemmen des Induktoriums, die mit dem Röntgenrohr $R$ verbunden sind. $G$ ist der zu diesem gehörige Glühstromkreis, der aus einer dreizelligen Akkumulatorenbatterie, einem Regulierwiderstand, einem Ampèremeter und einem Schalter besteht. Alle Teile dieses Stromkreises waren von dem sie tragenden Tischchen durch Paraffinklötze isoliert; die Füße des Tischchens standen ebenfalls auf Paraffinklötzen. Der negative Pol des Induktoriums war mit der Platte $C_1$ verbunden, der positive war geerdet. Der Platte $C_1$ gegenüber stand die Platte $C_2$, die mit der Kondensatorplatte $K$ des

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 47. p. 1112. 1915.

Braunschen Rohres verbunden war; die zweite der Kondensatorplatten war ebenfalls geerdet. Die Isolierung des Glühstromkreises und die Nachteile, die damit verbunden sind, daß dessen ganze Apparatur einschließlich des Ampèremeters auf die hohe Endladungsspannung gebracht wird, hätten natürlich vermieden werden können, wenn man den negativen Pol statt des positiven geerdet hätte; doch verbot sich dies aus einem anderen Grunde. Bei einer Reihe von Versuchen, die mit der letzteren Schaltung ausgeführt wurden, zeigten sich stets merkwürdige Unregelmäßigkeiten in den erhaltenen Kurven, die sofort verschwanden, sobald man zu der ersten Schaltung zurückkehrte. Die isolierte und durch Influenz geladene Kondensatorplatte *K* der Braunschen Röhre ist nun bei der ersten, zu den Untersuchungen verwendeten Schaltung stets negativ, im andern Falle positiv. Es ist

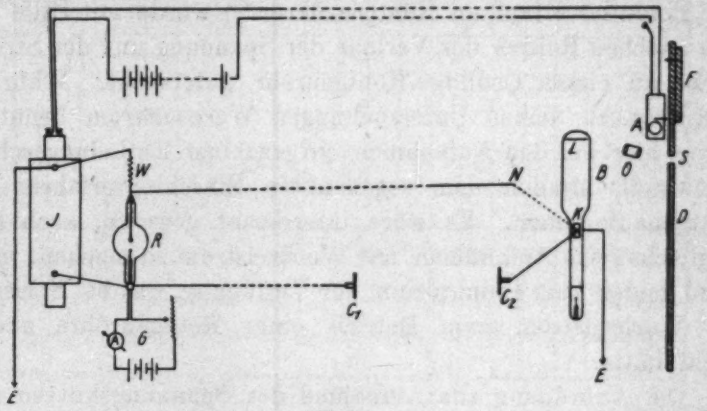



Fig. 8.

anzunehmen, daß im letzteren Falle, so sich der abgelenkte Kathodenstrahl zu der Platte hin bewegt, viel leichter Elektronen auf sie treffen und Aufladungsstörungen hervorrufen als im ersten Falle, wo er sich zu der geerdeten Platte hin bewegt; dort etwa auftreffende Elektronen können ohne Störung ihre Ladung abgeben.

Zur photographischen Festhaltung der Kurven dient der senkrecht stehende Holzrahmen *D* (Fig. 8), längs dessen sich die Kassette *F* mit der photographischen Platte bewegen läßt. In dem Rahmen befindet sich ein senkrechter Schlitz *S*. In diesem wird, genau in der Ebene der vorbeigleitenden Platte mit Hilfe des Objektivs *O* ein Bild des Leuchtfleckes *L* ent-

worfen. *O* war ein Doppelobjektiv mit einer Brennweite von 107 mm und dem außerordentlich großen Öffnungsverhältnis von 1:2,1. Die große Lichtstärke war bei der Schnelligkeit der untersuchten Vorgänge von bedeutendem Werte und ermöglichte trotz der sehr kurzen Zeiten noch gut durchentwickelte Platten. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß, ebenfalls aus dem Grunde möglichst großer Lichtstärke bei einer Anzahl der folgenden Bilder eine Braunsche Röhre gewöhnlicher Konstruktion[1]) verwendet worden ist. Das hatte keine besonderen Schwierigkeiten, weil es hier auf stets gleichbleibende Härte nicht ankam. Der Leuchtfleck eines solchen Rohres übertrifft den des oben beschriebenen Rohres an Helligkeit und Kleinheit, so daß der photographische Teil dieser Untersuchungen dadurch wesentlich erleichtert wurde. Die sehr schräge, fast streifende Projektion des Leuchtfleckes, die aus der Figur hervorgeht, verkleinerte die Dimensionen des Fleckbildes und bewirkte dadurch eine größere Schärfe der Kurven. Es bestand nun die Notwendigkeit, die Entladung gerade in dem Augenblick vor sich gehen zu lassen, wenn sich die Platte hinter dem Schlitz befand. Diesem Zweck diente die Auslösevorrichtung *A*. Ein Becherglas war zu einem geringen Teil mit Quecksilber, der Rest mit Alkohol gefüllt. In das Quecksilber konnte ein Platinstift von 2 mm Dicke eintauchen, der durch eine kräftige Feder momentan herausgerissen wurde. In der eingetauchten Stellung wurde der Stift durch einen Sperrhebel festgehalten; ein an der Kassette befestigter Arm entfernte den Sperrhebel in dem Augenblick, in dem sich die Platte an der richtigen Stelle befand. Der vorher geschlossene Primärstrom wurde also geöffnet und der Entladungsschlag ging vor sich. Der Strom wurde einer der im Institut vorhandenen Akkumulatorenbatterien von 80 Volt entnommen; meist lag noch ein geringer Widerstand im Stromkreis. Damit der oft ziemlich starke Strom nicht zu lange geschlossen blieb, lag in Reihe zu der Auslösevorrichtung noch ein von Hand betätigter Schalter, der erst kurz vor der Aufnahme geschlossen wurde.

Durch eine geringe Änderung in diesem Aufbau ist nun

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 47. p. 1115—16. 1915.

auch die Herstellung von Stromkurven möglich, die also über den zeitlichen Verlauf der Stromstärke während einer Entladung Aufschluß geben. Zu diesem Zweck ist in den Sekundärstromkreis, und zwar auf der Seite des geerdeten Pols, ein Widerstand $W$ (Fig. 8) eingeschaltet, dessen Enden mit den Kondensatorplatten des Braunschen Rohres verbunden sind. Da die hier auftretende Spannung der Stromstärke proportional ist, erhält man so direkt Kurven der Stromstärke. Im übrigen ist an der Anordnung der Fig. 8 nichts geändert. Der eingeschaltete Widerstand bestand aus einer Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol zwischen Kadmiumelektroden.

Es sei noch erwähnt, daß das Induktorium und das Braunsche Rohr an möglichst weit voneinander entfernten Stellen des Zimmers stehen mußten, um eine Beeinflussung des Braunschen Rohres durch das starke Magnetfeld des Induktors zu vermeiden. Das konnte bei dem bisweilen 30 Ampère betragenden Primärstrom trotzdem nicht immer erreicht werden. (Vgl. die Bemerkung 1 auf dieser Seite.)

Es wäre nun besonders interessant gewesen, gleichzeitig Strom- und Spannungskurven bei derselben Entladung aufzunehmen. Doch würde sich der Aufbau — es wären zwei Braunsche Rohre, 2 Objektive usw. nötig — derartig komplizieren, daß die Arbeit die Kräfte einer einzelnen Person übersteigen würde. Es wurde daher bei der vorliegenden Untersuchung diesem Ziel nahe zu kommen gesucht, indem kurz nacheinander Strom- und Spannungskurve aufgenommen wurde, selbstverständlich unter möglichst genau gleichen Umständen, d. h. bei gleicher primärer Energie und gleicher Temperatur der Glühkathode des Coolidge-Rohres. Das Umschalten zwischen den beiden Aufnahmen beschränkte sich, wie man aus Fig. 8 sieht, auf das Umhängen des Drahtes von $C_2$ nach $N$, so daß dadurch wenig Zeit verloren ging. Außerdem wurde die Aufnahme jedes Kurvenpaares so oft wiederholt, — es wurden im ganzen über 100 Aufnahmen gemacht, — daß man Zufälligkeiten als ausgeschaltet ansehen kann.

Ehe nun zur Besprechung der einzelnen Kurven übergegangen wird, seien noch zwei darauf bezügliche Bemerkungen vorausgeschickt:

1. Eine geringe Verschiebung der Nullinie ist darauf zu-

rückzuführen, daß eine Wirkung des Magnetfeldes des Induktors auf das Braunsche Rohr nicht ganz vermieden werden konnte.

2. Kleine Unregelmäßigkeiten vor der eigentlichen Entladung, die auf einigen Bildern auftreten, haben ihre Ursache wohl in einer Verunreinigung der Auslösevorrichtung durch die häufigen und starken Funken bei der Unterbrechung. Reinigung des Quecksilbers und des Platinstiftes beseitigten den Übelstand in den meisten Fällen.

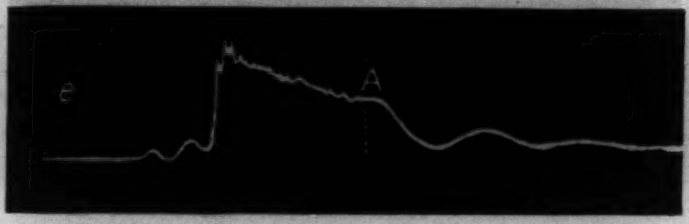



Fig. 9.

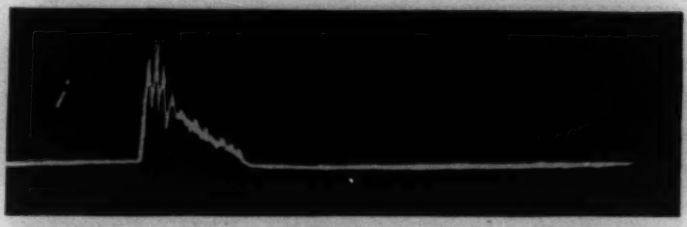



Fig. 10.

Vor den Aufnahmen, die am Coolidge-Rohr gemacht wurden, seien noch je zwei Kurven von zwei Röntgenröhren wiedergegeben, hauptsächlich der Stromkurven wegen. Fig. 9 zeigt die Spannungskurve, Fig. 10 die Stromkurve eines weichen Röntgenrohres.

Die erstere stimmt mit den von Wehnelt gefundenen gut überein. Die Spannung steigt bis zu einer gewissen Höhe an; dann setzt die Entladung ein und unter fortwährenden, anfangs etwas größeren, später geringeren Schwankungen sinkt die Spannung langsam herab bis zum Punkte *A*, wo das Ausschwingen des Induktors sich anschließt. Die Stromkurve zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die Stromstärke erreicht momentan

Abfall hält sich das Potential während eines längeren Zeitraumes auf einer verhältnismäßig geringen Höhe, um dann in die schon bekannten Schwingungen überzugehen. Die Stromkurve steigt zuerst langsam und geradlinig an, dann folgt ein plötzlicher stärkerer Anstieg, der anscheinend mit dem Sinken der Spannung nach dem Maximum zusammenfällt. Daran schließt sich ein ziemlich breites Maximum mit erst schnellem,

Fig. 15.

Fig. 16.

dann langsamem Sinken bis zum Nullpunkt. Es sei bemerkt, daß diese und die folgenden Kurven bei den wiederholten Kontrollaufnahmen sehr genau übereinstimmten und sich oft direkt miteinander zur Deckung bringen ließen.

Fig. 15 und 16 stellen die Verhältnisse bei einer etwas geringeren Glühstromstärke, 3,7 Ampere, dar. Bei der Spannungskurve sind die in Fig. 13 übergelagerten Schwankungen auf kleine Wendungen oder Haltepunkte der Kurve reduziert, ebenso fehlt der langsame Abfall. Die Kurve nähert sich jetzt einer Form, wie man sie eigentlich von vornherein erwartet hätte; denn außer den erwähnten Unregelmäßigkeiten im Anstieg enthält sie nichts Auffallendes mehr. Um so eigenartiger

ist dagegen die Stromkurve. Dem langsamen Ansteigen folgt ein allmähliches Umbiegen und ein fast senkrechter Abfall auf Null. Ferner tritt fast regelmäßig ein Stromstoß auf, der sich in der scharfen Spitze zu erkennen gibt. Sonderbarerweise konnte trotz einer großen Zahl von Aufnahmen gerade bei dieser und der folgenden Glühstromstärke keine Spannungskurve gefunden werden, in der sich eine Andeutung einer korrespondierenden Erscheinung zeigte. Eine Aufklärung ist hier wohl in erster Linie von einer gleichzeitigen Fixierung des Strom- und Spannungsverlaufes zu erwarten.

Fig. 17.

Schließlich wurden noch Aufnahmen bei einer Glühstromstärke von 3,5 Ampere gemacht; die Röntgenstrahlen übertrafen dabei an Härte etwas die des oben benutzten harten Röntgenrohres. Die Unterschiede der Spannungskurve gegen die vorhergehende waren so gering, daß eine Wiedergabe überflüssig erschien. Auch die Stromkurve, die in Fig. 17 dargestellt ist, zeigt nur geringe Änderungen.

Die Spitze sowie der plötzliche Abfall treten auch hier auf. Bemerkenswert ist, daß die Kurve zu einem bedeutenden Teil der Abszissenachse parallel verläuft; nahezu während der Hälfte der Zeitdauer der Entladung bleibt demnach die Stromstärke konstant.

Alle Kurven des Coolidge-Rohres zeigen einen gänzlich anderen Charakter wie die des gewöhnlichen Röntgenrohres. An den Stromkurven des ersteren ist noch folgender Umstand bemerkenswert. Obwohl das Potential in allen Fällen fast momentan seinen Höchstwert erreicht, steigt die Stromstärke erst allmählich und anfangs proportional der Zeit an. Die Ursache dafür liegt wohl in den Raumladungen, die vor der

eine bestimmte Höhe; es folgen noch einige stärkere Stromstöße entsprechend den stärkeren Schwankungen im Anfang der Spannungskurve. Dann sinkt die Stromstärke langsam auf Null. Während der anschließenden Induktorschwingungen geht kein Strom durch das Rohr, eine Bemerkung, die auch für alle folgenden Aufnahmen gilt. Fig. 11 und 12 zeigen

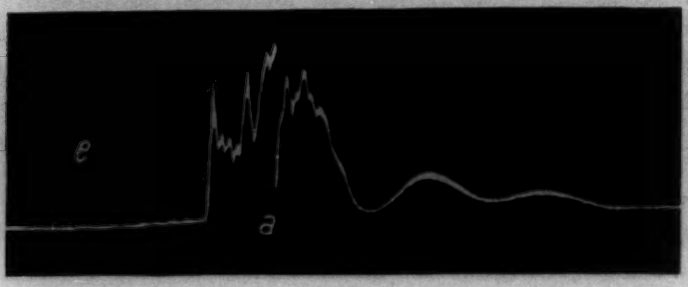



Fig. 11.

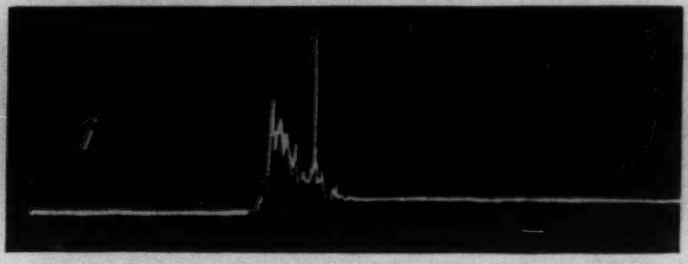



Fig. 12.

den Verlauf von Spannung und Stromstärke bei einem harten Rohr. Die Schwankungen in der Spannung und entsprechend auch in der Stromstärke sind bedeutend größer. Vor allem aber zeigt sich hier, nicht bei jeder Entladung, aber sehr häufig ein plötzlicher Abfall des Potentials (bei der Abszisse *a*); auch diese Erscheinung trat schon bei den Untersuchungen Wehnelts auf. Die Ähnlichkeit mit dem Potentialverlauf bei einem Funken (vgl. Fig. 5) ist so groß, daß man von einem funkenartigen Durchbrechen des Vakuums sprechen kann. Dem entspricht auch in der Stromstärke ein plötzlicher, sehr hoher Anstieg. Danach geht nur noch wenig Strom durch das

Rohr, obwohl die Spannung noch einmal ziemlich hohe Werte erreicht.

Einen Grund für diese eigentümlichen Erscheinungen und besonders für die Schwankungen zu finden, die an den Kurvenbildern bei den gewöhnlichen Röntgenröhren ständig sich zeigten, ist dem Verfasser nicht gelungen. Bei dem Coolidge-Rohr treten die Schwankungen bei weitem nicht in so starkem Maße auf; trotzdem sind auch die hier gefundenen Kurven zum Teil so

Fig. 13.

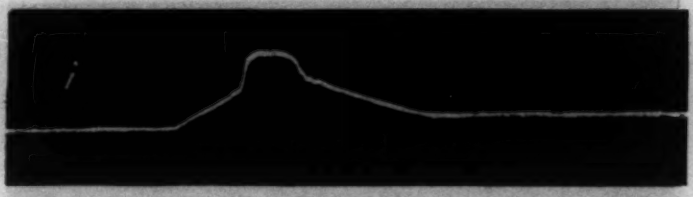



Fig. 14.

eigenartig, daß Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Vorgänge im Rohr zunächst noch zu unsicher erscheinen, solange nicht weitere Untersuchungen auf dem gleichen Gebiete vorliegen. Eine Erklärung erscheint besonders schwierig, wenn man bedenkt, daß das Zeitintervall, welches die Kurven umfassen, höchstens etwa 0,003—0,005 Sek. beträgt. Verfasser beschränkt sich daher im wesentlichen auf die Wiedergabe der gefundenen Kurven. Fig. 13 und 14 beziehen sich auf das Coolidge-Rohr bei einer Glühstromstärke von 3,9 Ampere.

Die Härte der erzeugten Röntgenstrahlen war ungefähr dieselbe wie bei dem weichen Röntgenrohr der Fig. 9 und 10. Die Spannung zeigt ein Maximum, über das sich andere kleine Maxima und Minima überlagern. Nach einem ziemlich steilen

Kathode infolge der Elektronenemission entstehen und einen momentanen Anstieg der Stromstärke verhindern.

Aus der Anordnung zur Aufnahme der Stromkurven ergibt sich übrigens ohne weiteres die Möglichkeit, die maximalen Stromstärken, die durch das Rohr gehen, zu berechnen. Der zur Fixierung der Stromstärke eingeschaltete elektrolytische Widerstand (vgl. p. 626) mußte je nach der Stromstärke zwischen 100 und 300 Ohm liegen, wenn der Ausschlag des Leuchtfleckes in der Braunschen Röhre stets gleich bleiben sollte. Zu diesem Ausschlag gehörte eine Spannung an den Kondensatorplatten von rund 200 Volt. Demnach betrugen die maximalen Stromstärken 0,6—2,0 Ampere. Da dieser hohe Wert nur während sehr kurzer Zeiten erreicht wird, so sind die bedeutend kleineren Integralwerte, die man an einem eingeschalteten Milliamperemeter bei Betrieb mit einem Unterbrecher abliest, damit wohl vereinbar. Jedenfalls ist dieses interessante Ergebnis auf einem von hypothetischen Voraussetzungen und unsicheren Schätzungen freien Wege gefunden worden.

### Zusammenfassung der Resultate.

Im ersten Teil wird der Bau einer neuen Braunschen Röhre mit Glühkathode beschrieben. Einige Tabellen geben Übersicht über die Eigenschaften des Rohres im Betriebe.

Im zweiten Teil wird eine Methode zur Messung beliebig hoher Wechselspannungen entwickelt. Um ihre praktische Durchführbarkeit zu erproben, werden die Einsatzpotentiale der von einem Induktor erzeugten Funken zwischen verschiedenartigen Elektroden gemessen.

Ein dritter Teil enthält Untersuchungen über den Verlauf von Spannung und Stromstärke beim Coolidge-Rohr. Eine Anzahl von Kurven werden einer Besprechung unterzogen. Zum Schluß wird gezeigt, daß momentane Stromstärken bis zu 2 Ampere durch Röntgenröhren hindurchgehen.

(Eingegangen 4. April 1918.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

**Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.**

**Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.**

## Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

System Gaede, D.R.P. angemeldet

**Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.**

**Neukonstruktionen nach Angabe.**

**Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.**

**Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.**

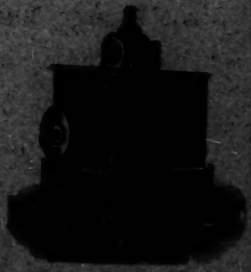
**Alle Arten von Luftpumpen:**

**Trockene rotierende Luftpumpen,**

**Trockene Schieberluftpumpen,**

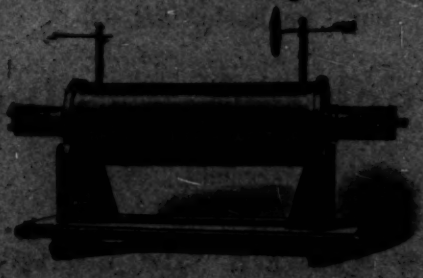
**Quecksilberluftpumpen aller Systeme,**

**Kompressionsluftpumpen.**



**Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge**

Eingetragene Fabrik-Marke



**Induktoren mit Demonstrationsschaltung.**

**Alle Nebenapparate.**

Listen auf Verlangen!